

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À
CHICOUTIMI COMME EXIGENCE PARTIELLE DU DOCTORAT
EN INGÉNIERIE

PAR

FATIMA ZAHRA MADIDI

*Élaboration de revêtements nanocomposites
avec des propriétés superhydrophobes,
semi-conductrices et photocatalytiques*

Novembre 2016

À mes chers parents

*Je vous dédie ce travail en témoignage de mon grand amour,
mon profond respect, et toute ma gratitude pour les sacrifices
que vous avez consentis. Puisse le tout puissant vous accorder
meilleure santé et longue vie*

RÉSUMÉ

Les lignes aériennes de transport et de distribution de l'énergie électrique sont souvent exposées à diverses contraintes. Parmi celles-ci, la pollution des isolateurs constitue l'un des facteurs de première importance dans la fiabilité du transport d'énergie. En effet, la présence de pollution sur les isolateurs lorsqu'elle est humidifiée entraîne la diminution de leur performance électrique en favorisant l'apparition d'arcs de contournement. De telles pannes peuvent parfois causer des impacts socioéconomiques importants. Par ailleurs, le développement de nouveaux revêtements pour ces isolateurs peut s'avérer un moyen efficace pour les protéger contre l'apparition de l'arc de contournement. Les revêtements superhydrophobes ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Ces surfaces sont préparées en combinant une rugosité nano-microstructurée avec une faible énergie de surface. En outre, de telles surfaces ont de nombreuses applications si elles sont durables et n'ont pas d'effets nocifs sur l'environnement.

L'objectif principal de la présente étude vise d'abord l'élaboration de revêtements superhydrophobes, puis l'étude de leur durée de vie, leurs propriétés diélectriques et photocatalytiques.

Une grande variété de matériaux à faible énergie de surface peuvent être utilisés pour le développement de ces revêtements. Dans cette recherche, le caoutchouc de silicone (CS) est employé car il présente de nombreuses propriétés, notamment une forte hydrophobie, une résistance aux rayonnements ultraviolets, et une bonne tenue au feu sans dégagement de produits toxiques. Toutefois, le point faible de ces matériaux est la dégradation de leurs propriétés hydrophobes. Afin d'améliorer certaines propriétés du caoutchouc de silicone, des nanoparticules seront additionnées au polymère de base. La technique d'élaboration des revêtements consiste à ajouter des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) au polymère de base, par des méthodes ayant un potentiel d'applications industrielles. Les paramètres d'élaboration ont été optimisés afin d'obtenir des revêtements stables présentant des angles de contact élevés avec des gouttelettes d'eau et de faibles hystérésis. Après avoir obtenu des surfaces superhydrophobes, des tests de stabilité ont été effectués dans des conditions de vieillissement accéléré tels que l'immersion dans des solutions aqueuses avec différents pH et conductivités ou la dégradation par rayonnement UV.

Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de nanoparticules de dioxyde de titane au caoutchouc de silicone permet d'améliorer l'hydrophobie et la stabilité de ce polymère. Les revêtements superhydrophobes obtenus ont pu maintenir leur superhydrophobicité après plusieurs jours d'immersion dans différentes solutions aqueuses. Ils présentent aussi une bonne stabilité lorsqu'ils sont exposés aux rayons UV ainsi qu'une stabilité mécanique. De plus, on a pu développer des revêtements nanocomposites et microcomposites avec de bonnes propriétés diélectriques.

L'étude des propriétés photocatalytiques des revêtements superhydrophobes ont montré que l'adsorption des molécules réactives (polluants) sur la surface du catalyseur (TiO_2) est le paramètre clé de l'activité photocatalytique. L'augmentation de la concentration de TiO_2 conduit à une diminution de la concentration du polluant et par conséquent à un excellent rendement photocatalytique.

ABSTRACT

Overhead power transmission lines are often exposed to various environmental conditions. Pollutants accumulating on insulators is one of the most important factors that must be considered when properly assessing an electrical network's reliability. Humidified pollution on the surface of insulators can affect electrical performance and facilitate the occurrence of external flashovers. These power network breakdowns can have serious socio-economic impacts. An effective way to protect such surfaces against flashovers is to coat insulator surfaces with protective coatings. Superhydrophobic coatings have gained much interest in the past few decades due to their wide range of possible applications. These surfaces combine nano-microstructured roughness with low energy surfaces. Such surfaces have an even greater number of potential applications if they are durable and environmentally friendly.

The primary objective of this study is the development of a superhydrophobic coating for protecting overhead insulators. These coatings are studied with regards to their expected service or useful life expectancy as well as their dielectric and photocatalytic properties.

A wide variety of low surface energy materials may be used for developing these coatings. In this project, silicon rubber (SR) is used as it has unique properties, namely high water repellency, resistance to ultraviolet (UV) radiation, and good fire resistance without the emission of toxic products. However, SR loses its hydrophobic behavior over time. To improve the hydrophobicity of SR, titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles are added on the base polymer through a relatively simple process that can be utilized within an industrial setting. The deposition parameters are optimized to obtain mechanically stable coatings having high contact angles and low hysteresis. Surface stability is assessed through various accelerated aging experiments such as submerging surfaces in aqueous solutions that have varying pH and conductivity, as well as exposing surfaces to UV and mechanical impacts.

The results show that the addition of TiO_2 nanoparticles improves the hydrophobicity and mechanical stability of SR. The obtained superhydrophobic coatings sustain their superhydrophobicity after several days of immersion in the various aqueous solutions and also exhibit good stability against UV radiation and mechanical impact. The methods presented in this study allow for the development of nanocomposite and microcomposite coatings having good dielectric properties.

An assessment of the photocatalytic properties of these superhydrophobic coatings shows that the adsorption of reactive molecules (pollutants) on the catalyst surface (TiO_2) is a key parameter affecting photocatalytic activity. Increased TiO_2 concentrations lead to decreased concentrations of pollutants on the surfaces and thereby improves the photocatalytic properties of the coatings.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT	iii
REMERCIEMENTS	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES	viii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 Problématique et contexte scientifique	2
I.2 Objectifs	6
I.3 Méthodologie	6
I.4 Originalité de la recherche	8
I.5 Structure de la thèse	9

CHAPITRE II REVUE DE LA LITTÉRATURE

II.1 Introduction	12
II.2 Propriétés superhydrophobes	13
II.2.1 Définition de la mouillabilité	13
II.2.2 Superhydrophobicité	15
II.2.2.1 Les surfaces superhydrophobes dans la nature	15
II.2.2.2 Modèles de surfaces superhydrophobes	17
II.2.2.3 L'hystérésis de l'angle de contact	18
II.2.2.4 Les méthodes d'élaboration des surfaces superhydrophobes	20
II.2.2.5 Revue sur la stabilité des revêtements superhydrophobes	23
II.3 Propriétés diélectriques	29
II.3.1 Introduction aux matériaux diélectriques	30
II.3.2 La polarisation diélectrique	30
II.3.3 La permittivité diélectrique	32
II.4 Propriétés photocatalytiques	35
II.4.1 La photocatalyse	35
II.4.2 Choix du TiO ₂	37
II.4.3 Revêtement photocatalytique et superhydrophobe	42
II.5 Conclusion	49

CHAPITRE III DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

III.1 Élaboration des revêtements nanocomposites	52
III.1.1 Choix de matériaux de base	53
III.1.1.1 Caoutchouc de silicone	53
III.1.1.2 Dioxyde de titane (TiO ₂)	54
III.1.2 Dispersion de nanoparticules	55
III.1.2.1 Tensioactifs	55
III.1.2.2 Bain ultrason	55
III.1.3 Élaboration des revêtements nanocomposites par pulvérisation	56
III.1.4 Élaboration des revêtements nanocomposites par immersion	57
III.1.5 Élaboration des revêtements nanocomposites par la méthode sol-gel	58
III.2 Mesure de la mouillabilité des revêtements	60
III.2.1 Goniomètre	60
III.2.1.1 Mesure de l'angle de contact statique	60
III.2.1.2 Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact	61
III.3 Étude de la stabilité des revêtements superhydrophobes	62
III.3.1 Stabilité mécanique: test d'adhésion	62
III.3.2 Stabilité en milieu aqueux	63

III.3.3 Stabilité au rayonnement UV et à la condensation	64
III.4 Analyse des échantillons	65
III.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	65
III.4.2 Profilomètre	65
III.4.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)	66
III.4.4 Mesure de la constante diélectrique des revêtements nanocomposites	67
III.5 Evaluation de l'activité photocatalytique de CS/TiO ₂	68
III.5.1 Réacteur photocatalytique (LSPM)	69
III.5.2 Protocole expérimental (Département de chimie à l'UQAM)	71

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS SUPERHYDROPHOBES ET DIÉLECTRIQUES

IV.1 Introduction	74
IV.2 Propriétés superhydrophobes	75
IV.2.1 Choix de la distance de pulvérisation	75
IV.2.2 Effet du temps de pulvérisation	76
IV.2.3 Influence de la concentration de TiO ₂	78
IV.2.4 Dispersion des nanoparticules dans le polymère	79
IV.2.5 Morphologie des revêtements monocouches et multicouches superhydrophobes	81
IV.2.6 Effet du nombre de couches sur la stabilité des revêtements superhydrophobes	84
IV.2.6.1 Milieu acide	84
IV.2.6.2 Eau potable	85
IV.2.7 Stabilité des revêtements superhydrophobes exposés au rayonnement UV et condensation d'humidité	87
IV.2.8 Stabilité des revêtements superhydrophobes après immersion dans différentes solutions aqueuses	89
IV.2.9 Stabilité mécanique du revêtement	92
IV.3 Propriétés diélectriques	94
IV.3.1 Effet de l'agent tensioactif sur la dispersion des nanoparticules	94
IV.3.2 Effet de l'agent tensioactif sur la permittivité relative	97
IV.3.3 Effet de la taille des particules sur la permittivité relative	99
IV.4 Conclusion	102

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS PHOTOCATALYTIQUES

V.1 Introduction	105
V.2 Évaluation de l'activité photocatalytique des revêtements à base de CS et de TiO ₂ en utilisant un réacteur tubulaire (LSPM)	106
V.2.1 Activité photocatalytique des revêtements nanocomposites	108
V.2.2 Activité photocatalytique du revêtement nanocomposite et influence du temps de séjour	110
V.2.3 Activité photocatalytique de TiO ₂ anatase	112
V.2.4 Activité photocatalytique du dépôt de TiO ₂ par immersion sur le polymère	113
V.2.5 Activité photocatalytique du dépôt de TiO ₂ par la méthode sol-gel sur le polymère	116
V.3 Évaluation de l'activité photocatalytique des revêtements à base de CS et de TiO ₂ modifié pour la dégradation de la rhodamine B	118
V.3.1 Présentation du test photocatalytique	118
V.3.2 Activité photocatalytique du revêtement nanocomposite pour dégrader la RhB	120
V.3.3 Activité photocatalytique sous rayonnement UV du dépôt de TiO ₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le polymère	121
V.3.4 Activité photocatalytique sous rayonnement visible du dépôt de TiO ₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le polymère	124
V.4 Conclusion	126

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

VI.1 Conclusions générales	128
VI.2 Recommandations	131
RÉFÉRENCES	134
ANNEXES	146

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces années, une expérience unique, agréable et inoubliable.

J'offre premièrement mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Masoud Farzaneh, Titulaire de la CIGELE, qui m'a accueilli au sein de son équipe de chercheurs et supervisé mes travaux. Je le remercie surtout pour son appui scientifique, sa grande disponibilité et ses conseils tout au long de mes études.

Je tiens à présenter ma profonde gratitude à ma codirectrice, le professeur Gelareh Momen, qui a encadré cette thèse. Sa rigueur et son esprit d'analyse m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines, ses conseils me furent précieux pour la rédaction de ma thèse. Merci pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces années lors desquelles nous avons partagé de bons moments.

Le présent travail est le fruit d'une collaboration avec des chercheurs de deux laboratoires qu'il me tient à cœur de remercier, en particulier :

Le professeur Khaled Hassoni, Directeur du LSPM, de m'avoir accepté dans son laboratoire;

Le professeur Andrei Kanaev, Directeur de recherche au LSPM, pour m'avoir permis de réaliser les tests photocatalytiques au sein de son équipe, et le Professeur Khay Chhor pour son aide scientifique.

Le Professeur Jérôme Claverie de m'avoir accepté dans son Laboratoire de chimie à l'UQAM;

Le Docteur Jianming Zhang et particulièrement le Docteur Reza Jafari pour leur aide scientifique et pratique.

Je voudrais remercier Monsieur Pierre Camirand, Monsieur Claude Damours et Monsieur Xavier Bouchard, techniciens de la CIGELE, pour tout le travail effectué relative à ma thèse. Leur efficacité et leur savoir-faire technique ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Je remercie également tous les membres du jury d'avoir accepté de se déplacer et de juger mon travail

Je voudrais accorder une place d'honneur dans mes remerciements à ma famille et ma belle-famille qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours, plus particulièrement, mes parents, mes sœurs et mon frère. Malgré la distance, leur amour et leur confiance me portent et me guident tous les jours: je ne serais pas là où j'en suis sans eux.

Je voudrais remercier particulièrement mon chéri qui me soutient tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles, et dont je ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette thèse. Merci Hussein pour ton amour, ta patience quotidienne indéfectible à mon égard.

Je remercie mes plus chères amies pour m'avoir soutenu durant cette période de thèse: qu'elles trouvent dans ces remerciements mon plaisir et ma joie d'avoir partagé d'aussi agréables moments.

Au demeurant, que tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre sachent que leur apport spirituel et matériel n'a pas été vain. Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance renouvelée.

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

Sigles et Symbole	Désignations	Unités
γ_{SL}	Tension superficielle des interfaces Solide/Liquide	Nm ⁻¹
γ_{SV}	Tension superficielle des interfaces Solide/Vapeur	Nm ⁻¹
γ_{LV}	Tension superficielle des interfaces Liquide/Vapeur	Nm ⁻¹
r	Rugosité, rapport de la surface réelle du matériau sur sa surface apparente	
θ	Angle de contact	°
θ^*	Angle apparent	°
AC	Angle de contact	°
HAC	Hystérésis de l'angle de contact	°
θ_a	Angle d'avancée	°
θ_r	Angle de reculée	°
φ_s	Facteur de rugosité (utilisé pour le modèle de Cassie)	
E_g	Energie d'activation intrinsèque	J.mol ⁻¹
ϵ_r	Permittivité relative	
ϵ	Permittivité d'un matériau	
ϵ_0	Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$)	F/m
ϵ^*	Permittivité complexe	
ϵ'_r	Partie réelle de la constante diélectrique complexe	
ϵ''_r	Partie imaginaire de la constante diélectrique complexe	
η_{conv}	Taux de conversion	
C_e	Concentration à l'entrée du réacteur	mol/L
C_s	Concentration à la sortie du réacteur	mol/L
A	Absorbance	
ϵ	Coefficient d'absorption moléculaire	L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
l	Trajet optique	cm
C	Concentration de la substance dans la solution	mol/L

CS	Caoutchouc de silicone
RTV	Room-Temperature-Vulcanization
PDMS	Polydiméthylsiloxane
RhB	Rhodamine B
MEB	Microscopie électronique à balayage
CIGELE	Chaire industrielle sur le givrage atmosphérique des équipements des réseaux électriques
INGIVRE	Chaire du Canada en ingénierie des givrages des réseaux électriques
LSPM	Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Embouteillage monstre dû à la grande panne électrique qui s'est produite en inde.	3
Figure II. 1 : Représentation de l'angle de contact à l'équilibre.	13
Figure II. 2 : Les différents états de la mouillabilité.	14
Figure II. 3 : Images montrant la surface superhydrophobe et autonettoyante de la feuille de lotus: (a) Une feuille de lotus, (b) Une feuille de lotus contaminée avec de l'argile, (c) Élimination de l'argile par l'eau, (d- f) Des images de MEB montrant la surface des feuilles de lotus avec différents grossissements	16
Figure II. 4 : Insecte <i>Gerris</i> sur une surface d'eau.	16
Figure II. 5 : Modèle de surfaces superhydrophobes. (a) Modèle de Wenzel, (b) Modèle de Cassie	18
Figure II. 6 : Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact. L'angle de droite est l'angle d'avancée et celui de gauche est l'angle de reculée.	19
Figure II. 7 : La démonstration de la propriété autonettoyante. (a) une surface lisse, l'eau n'enlève pas les contaminants; (b) une surface superhydrophobe et autonettoyante, l'eau élimine les contaminants.	20
Figure II. 8: (a, c, e) images numériques de la goutte d'eau sur le revêtement avant l'immersion ; (b, d, f) images numériques de la goutte d'eau sur le revêtement après l'immersion dans les milieux de vieillissement ; (g) variation de l'angle de contact en fonction du temps d'immersion dans les milieux de vieillissement.	26
Figure II. 9 : Variation de la mouillabilité en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique (HNO ₃).	27
Figure II. 10 : Variation de l'angle de contact statique et de l'angle de glissement du revêtement superhydrophobe après immersion dans la solution aqueuse de NaCl (3,5 wt %)	27
Figure II. 11 : Variation de l'angle de contact statique en fonction du temps d'exposition aux rayonnements UV.	28
Figure II. 12 : a) Conducteur, recouvrement des bandes, b) Semi-conducteur, E _g 1 eV, c) Isolant, E _g élevée (quelques eV).	29
Figure II. 13 : Mécanismes de polarisation.	32
Figure II. 14 : Variation de la permittivité en fonction de la fréquence dans les composites époxy -TiO ₂	34
Figure II. 15 : a) Variation de la permittivité relative (partie réelle) en fonction de la fréquence, b) Comparaison de l'accumulation de glace sur différents substrats.	35
Figure II. 16 : Processus photocatalytiques dans les semi-conducteurs	37
Figure II. 17 : Schéma de la maille élémentaire de la structure cristalline TiO ₂ anatase.	38
Figure II. 18 : Variation de la concentration de l'acétaldéhyde (100 ppm) en fonction du temps d'irradiation UV.	40
Figure II. 19 : Illustration schématique de l'activité photocatalytique des nanocomposites PNA/TiO ₂	41
Figure II. 20 : Décomposition photocatalytique du toluène par (a) nanoparticules de TiO ₂ ; (b) PDMS/TiO ₂	43
Figure II. 21 : Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B sous irradiation UV.	45
Figure II. 22 : a) Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température.	46
Figure II. 23 : Variation de l'angle de contact statique pour les surfaces à différentes concentration N-TiO ₂ en fonction du temps d'exposition à l'irradiation (a) UV, (b) lumière visible.	48
Figure II. 24 : Evolution de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des surfaces à différentes concentration N-TiO ₂ en fonction du temps d'irradiation (a) UV, (b) lumière visible.	49
Figure III. 1 : Application du PDMS hydrophobe sur les isolateurs externe de haute tension.	54
Figure III. 2 : Méthode de dépôt par pulvérisation.	57
Figure III. 3 : Méthode de dépôt par immersion.	58
Figure III. 4 : Réacteur de précipitation sol-gel.	60
Figure III. 5: Goniomètre Kruss DSA.	60
Figure III. 6: Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact.	62
Figure III. 7 : Principe du test d'adhésion.	63
Figure III. 8: L'enceinte de vieillissement accéléré aux UV.	64
Figure III. 9 : Microscope électronique à balayage.	65
Figure III. 10 : Profilomètre optique.	66
Figure III. 11: Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS).	67

Figure III. 12 : Analyseur d'impédance Agilent 4294A.....	68
Figure III. 13 : Coupe transversale du réacteur photocatalytique.	69
Figure III. 14 : Installation pour les tests photocatalytiques (LSPM-Paris 13).....	70
Figure III. 15: Montage expérimental destiné à la photocatayse de la rhodamine B (UQAM).	72
Figure IV. 1 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact pour différentes distances de pulvérisation.	76
Figure IV. 2 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact pour différentes durées de pulvérisation.	77
Figure IV. 3 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la concentration des nanoparticules de TiO ₂	79
Figure IV. 4 : Dispersion des nanoparticules dans la matrice de caoutchouc de silicone/TiO ₂ . (a-b) : sans l'isopropanol ; (c-d) : avec l'isopropanol.	81
Figure IV. 5 : Images topographiques 3D de la surface obtenue par profilométrie: (a) une seule couche superhydrophobe. (b) trois couches superhydrophobes.....	83
Figure IV. 6 : Effet du nombre de couches sur la stabilité des revêtements superhydrophobes à 10% de TiO ₂ en milieu acide. a) une seule couche avant l'immersion ; b) une seule couche après l'immersion ; c) trois couches avant l'immersion ; d) trois couches après l'immersion.	85
Figure IV. 7 : Images MEB d'échantillon CS contenant 10 % en poids de TiO ₂ couvert d'une seule couche superhydrophobe après 10 jours d'immersion dans l'eau potable.	87
Figure IV. 8 : Variation de l'angle de contact statique (AC) en fonction de l'exposition au rayonnement UV + condensation d'humidité.	88
Figure IV. 9 : Variation de l'angle de contact statique (AC) en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions.	90
Figure IV. 10 : Analyse de la composition chimique de l'échantillon immergé dans la solution de conductivité 30 μ S.m ⁻¹	91
Figure IV. 11 : Variation de l'hystérésis de l'angle de contact (HAC) en fonction de la durée d'immersion dans des solutions à différents pH.	92
Figure IV. 12: Images MEB du revêtement sans TRITON X du caoutchouc de silicone /TiO ₂	95
Figure IV. 13: Images MEB du revêtement avec TRITON X du caoutchouc de silicone /TiO ₂	97
Figure IV. 14: Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence pour Caoutchouc de silicone/TiO ₂ composite.	99
Figure IV. 15: Variation de la permittivité en fonction de la fréquence pour Caoutchouc de silicone/nano-TiO ₂ et Caoutchouc de silicone/micro-TiO ₂ composite.	100
Figure IV. 16: Images MEB du revêtement de caoutchouc de silicone /TiO ₂ .(a) nanocomposite; (b) microcomposite.	101
Figure V. 1: Exemple de courbe de résultat des tests photocatalytiques en phase gazeuse	107
Figure V. 2 : Test photocatalytique à blanc des billes vierges sous rayonnement UV	108
Figure V.3: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone à deux concentrations de TiO ₂	110
Figure V. 4 : Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO ₂	111
Figure V. 5 : Spectre du XPS du revêtement de caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO ₂	112
Figure V. 6 : Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour les nanoparticules de TiO ₂ pur	113
Figure V. 7 : Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour la couche de TiO ₂ déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone	114
Figure V. 8 : Spectre du XPS de la couche de TiO ₂ déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone	115
Figure V. 9 : Spectre du XPS haute résolution de la couche TiO ₂ déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone	115
Figure V. 10 : Images MEB de la couche TiO ₂ déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone.	116
Figure V. 11: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour la couche de TiO ₂ déposée par sol-gel sur le caoutchouc de silicone	117
Figure V. 12 : Spectre du XPS de la couche de TiO ₂ déposée par sol-gel sur le caoutchouc de silicone	118

Figure V. 13 : a) Formule topologique de la rhodamine B ; b) Cliché photographique d'une solution aqueuse de rhodamine B à 10^{-5} mol.L ⁻¹	118
Figure V. 14 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous irradiation UV en présence du revêtement nanocomposite caoutchouc de silicone contenant 78% en poids de TiO ₂	120
Figure V. 15 : Effet de trichlorododécylsilane sur la dispersion des nanoparticules de TiO ₂ . a) sans l'agent de modification ; b) avec l'agent de modification.....	122
Figure V. 16 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous irradiation UV en présence du dépôt de TiO ₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone	123
Figure V. 17 : Analyse de la composition chimique par EDS du dépôt de TiO ₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone. (a) avant la photocatalyse. (b) après la photocatalyse.	124
Figure V. 18 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous rayonnement visible en présence du dépôt de TiO ₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone	125

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1 : Résumé des travaux de recherche effectués à la CIGELE sur la stabilité des revêtements superhydrophobes.....	25
Tableau II. 2 : Exemples de permittivité relative de quelques matériaux.	33
Tableau II. 3 : Différents nanocomposites destinés à dégrader les polluants.	42
Tableau II. 4 : Composition des mélanges expérimentaux.	44
Tableau III. 1 : Conditions expérimentales.	59
Tableau III. 2 : Spécification du crayon optique.	66
Tableau III. 3 : Paramètre d'acquisition des spectres XPS.....	67
Tableau IV. 1 : Angle de contact statique après 240 heures d'immersion dans l'eau potable.	86
Tableau IV. 2 : Force de pelage pour trois différents échantillons.	93
Tableau V. 1 : Conditions expérimentales des tests photocatalytiques.	108
Tableau V. 2 : Angle de contact et hystérésis de l'angle de contact en fonction de la concentration de TiO ₂ incorporée dans le caoutchouc de silicone.....	109
Tableau V. 3 : Composition élémentaire EDS de revêtements de TiO ₂ modifiés par trichlorodécylsilane sur le caoutchouc de silicone avant et après la photocatalyse en (%).	124

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 Problématique et contexte scientifique

Les lignes aériennes et les postes des réseaux de transport d'énergie électrique sont soumis à des conditions météorologiques parfois sévères. Par-dessus ces contraintes, s'ajoute la contrainte environnementale causée par le phénomène de pollution. Ce phénomène concerne particulièrement les isolateurs, qui font partie des composants les plus importants des réseaux aériens de transport et de distribution de l'énergie électrique, puisqu'ils assurent à la fois le support mécanique et l'isolation électrique. En effet, une défaillance des isolateurs peut entraîner la formation d'un court-circuit qui, à son tour, mènerait jusqu'à la perte du réseau.

Par ailleurs, les coûts de restauration et de réparation de ces structures après une panne électrique peuvent parfois atteindre des centaines de millions de dollars. Citons à titre d'exemple la grande panne électrique qui s'est produite en juillet 2012 en Inde: les officiels décrivent cette panne comme la « pire jamais vue » (plus de 300 millions d'individus étaient sans courant, soit environ un quart de la population en Inde) et touchant gravement les secteurs tels que le transport (trains, embouteillages dus à l'absence de feux de circulation (Figure I.1)) et la santé (arrêt des opérations chirurgicales) [1, 2].



Figure I.1 : Embouteillage monstre dû à la grande panne électrique qui s'est produite en inde [1].

Le phénomène de pollution provient de l'humidification d'un dépôt de polluant accumulé à la surface des isolateurs, ce qui engendre une réduction considérable de la résistivité superficielle des isolateurs, et un contournement peut alors survenir [3].

Selon les normes CEI, IEEE et le CIGRE [4-6], la nature de la pollution des isolateurs peut dépendre de leur situation climatique et géographique. Ainsi, les sources de pollution fréquemment observées peuvent être classées comme suit [7]:

- Pollution industrielle: Cette pollution est engendrée par l'évacuation des fumées des usines. Pour les régions exemptées des fumées, cette pollution peut être d'origine domestique (appareils de chauffage polluants, véhicules automobiles, ...).
- Pollution naturelle: Cette pollution provient des sels marins dans les régions côtières ou des dépôts de sable provenant des vents de sable.
- Pollution mixte: Elle est en fait la plus fréquente et la plus sévère pour l'exploitation des ouvrages électriques. La pollution mixte résulte de la combinaison entre les différents types de pollution, comme par exemple les pollutions naturelles et industrielles.

Pour éviter l'effet de la pollution sur les isolateurs, plusieurs remèdes existent. On peut citer entre autres: l'allongement de la ligne de fuite, le graissage à l'aide de graisses chimiques spéciales, et le lavage périodique des isolateurs avec l'eau distillée, etc.

Les limitations de ces méthodes sont liées au fait qu'elles nécessitent un travail long et cher. En outre, il n'y a aucune méthode fiable autre que l'expérience humaine pour déterminer quand un nettoyage est nécessaire. Une attention particulière doit donc toujours être portée à l'entretien des isolateurs.

Une voie intéressante pour éviter ces problèmes consiste à prévenir l'accumulation des polluants, par développement de revêtements superhydrophobes. Depuis plusieurs années, un grand nombre de recherches ont été menées en vue de développer ces revêtements [8-11].

Évidemment, ils sont d'un grand intérêt considérant leur propriété potentielle autonettoyante et, par conséquent, anti-pollution. Les surfaces superhydrophobes présentent un angle de contact statique de l'eau supérieure à 150° et une faible hystérésis de l'angle de contact. Elles sont généralement réalisées en deux étapes:

La première étape consiste à rendre la surface rugueuse par différentes méthodes comme la gravure, la lithographie, la plasma/gravure chimique, l'anodisation...

La deuxième étape consiste à déposer des matériaux à faible énergie de surface par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [12], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [13], sol-gel [14, 15], réaction chimique ou électrochimique [16]. Ces méthodes nécessitent des équipements spécifiques et coûteux qui, de plus, présentent des difficultés de mise en œuvre, ce qui peut limiter leurs applications.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, on cherchera à simplifier le processus d'élaboration des revêtements superhydrophobes en une seule étape, en optant pour une approche simple et pratique d'élaboration, qui pourrait présenter une application industrielle pour des structures diverses telles que les isolateurs et les câbles électriques.

Il existe plusieurs matériaux pour l'élaboration des surfaces superhydrophobes. Parmi ces matériaux, les caoutchoucs de silicone sont d'un intérêt spécial pour l'isolation électrique haute tension, grâce à leur surface d'énergie extrêmement faible, leur forte hydrophobie et leur résistance aux rayonnements ultraviolets. Toutefois, le point faible de ces matériaux est leur perte d'hydrophobie, leur sensibilité au vieillissement et la dégradation de leur surface en milieu humide [17].

Afin d'améliorer les propriétés du caoutchouc de silicone, des nanoparticules sont additionnées au polymère de base. L'ajout de ces nanoparticules contribue à l'augmentation de la permittivité relative, de l'hydrophobicité, et de la conductivité électrique et thermique des composites siliconés. Ces charges inorganiques assurent aussi l'homogénéisation et la distribution des champs électriques sur les isolateurs afin de réduire les contraintes électriques, ce qui permet de minimiser les contournements des isolateurs [18]. D'où l'intérêt de l'ajout de nanoparticules dans les polymères de base pour le renforcement de l'isolation électrique.

De plus, il est bien connu que certaines nanoparticules peuvent présenter des propriétés photocatalytiques. Le dioxyde de titane (TiO_2) sous sa forme cristalline «anatase» est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés photocatalytiques sous rayonnement ultraviolet [19-23]. La photocatalyse va permettre de décomposer la molécule en sous-produits comme l'eau, le dioxyde de carbone ou des acides minéraux. Aujourd'hui, les principales applications de la photocatalyse sont basées sur des réactions de dégradation de polluants, comme par exemple l'obtention des surfaces autonettoyantes. Pratiquement, il s'agit de fonctionnaliser le produit par dépôt d'une couche mince de matériau photocatalytique.

La présence de nanoparticules possédant une activité photocatalytique dans les revêtements superhydrophobes peut fournir à ces surfaces des propriétés photocatalytiques. Avec de telles propriétés, les saletés présentes à la surface du revêtement sont rapidement oxydées.

I.2 Objectifs

La recherche entreprise dans le cadre de cette thèse se base principalement sur l'élaboration des revêtements qui peuvent être appliqués aux isolateurs externes pour améliorer leur performance électrique dans des conditions de pollution. Il s'agit du développement des revêtements nanocomposites avec des propriétés semi-conductrices, superhydrophobes et photocatalytiques par des méthodes pratiques qui pourraient présenter un intérêt industriel. Afin de répondre à l'objectif général, six objectifs spécifiques ont été fixés:

- Élaborer des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone par des méthodes pouvant permettre une mise en œuvre à l'échelle industrielle.
- Identifier les paramètres essentiels du procédé d'élaboration des revêtements.
- Optimiser les paramètres pouvant influencer les propriétés des revêtements élaborés.
- Étudier les propriétés superhydrophobes, diélectriques et photocatalytiques des revêtements élaborés.
- Étudier les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements nanocomposites élaborés.
- Étudier la stabilité des revêtements nanocomposites élaborés, pour mesurer leur efficacité.

I.3 Méthodologie

Afin de pouvoir répondre à la problématique et ainsi atteindre les objectifs de ce travail, la méthodologie suivie passe par une approche en quatre volets :

- Volet 1: Recherche bibliographique

En premier lieu, pour la revue de littérature, les recherches se sont basées sur les points suivants :

Procédés d'élaboration de revêtements nanocomposites.

Procédés d'élaboration des revêtements superhydrophobes.

Procédés d'élaboration des revêtements photocatalytiques.

- Volet 2: Élaboration des revêtements nanocomposites

L'élaboration des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone a été faite au sein de la Chaire de recherche du Canada sur l'ingénierie du givrage des réseaux électriques (INGIVRE). Pour ce faire, on a développé des méthodes simples et pratiques d'élaboration de revêtements nanocomposites.

- Volet 3: Amélioration de la dispersion de nanoparticules et optimisation du nombre de couches superhydrophobes

La difficulté majeure lors de l'élaboration des nanocomposites est la vérification de l'homogénéité de la dispersion des nanoparticules dans tout le volume de la matrice polymérique. Pour remédier à cela, on utilise des tensioactifs et des solvants adéquats.

En effet, les molécules tensioactives ont tendance à s'adsorber sur la surface des nanoparticules.

Leur rôle principal est de limiter la croissance de la nanoparticule et de la stabiliser contre l'agglomération.

Afin d'améliorer la stabilité des revêtements superhydrophobes, on a opté pour un dépôt multicouches de revêtements. On a pu optimiser le nombre de dépôts à trois couches, étant donné qu'à partir de quatre couches, la superhydrophobicité diminuait.

- Volet 4: Caractérisation physico-chimique et structurale des surfaces élaborées

Dans un premier temps, on a étudié la mouillabilité des revêtements nanocomposites. Ensuite, les propriétés diélectriques et photocatalytiques ont été testées.

La morphologie des surfaces et les propriétés physico-chimiques ont été étudiées par différentes méthodes de caractérisation.

Après avoir obtenu des surfaces superhydrophobes, on étudiera la stabilité des revêtements élaborés vis-à-vis des milieux acides, basiques et lors de l'exposition aux radiations ultraviolettes (UV).

I.4 Originalité de la recherche

Au cours de ces dernières années, le développement et l'élaboration des revêtements superhydrophobes a connu une attention particulière. Toutefois, l'étude et l'analyse de l'évolution des propriétés photocatalytiques et diélectriques de ces revêtements ont été rarement entreprises. De plus, les trois propriétés n'ont jamais été abordées dans une seule étude.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse, qui a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre la Chaire de recherche du Canada sur l'ingénierie du givrage des réseaux électriques (INGIVRE) à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), le Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) à l'Université Paris 13 et le Laboratoire de chimie à l'Université du Québec à Montréal (UQAM).

L'originalité de cette recherche provient surtout de l'utilisation des méthodes efficaces, pratiques et économiques pour l'élaboration des revêtements nanocomposites superhydrophobes.

D'après la bibliographie, les surfaces superhydrophobes perdent leurs propriétés après quelques jours d'immersion dans des solutions aqueuses. Dans cette étude, des revêtements superhydrophobes stables et durables ont été développés, ces revêtements ayant pu maintenir

leurs propriétés superhydrophobes après plusieurs jours d'immersion dans différentes solutions aqueuses et d'expositions aux rayonnements UV.

Aussi, les recherches effectuées s'intéressent plus particulièrement à l'étude des propriétés photocatalytiques des revêtements superhydrophobes. Ces propriétés ont pu être obtenues avec un taux de conversion maximal.

Par ailleurs, cet avancement des connaissances devrait contribuer à la protection des isolateurs contre la pollution.

I.5 Structure de la thèse

Le premier chapitre introduit la problématique du sujet. L'attention sera portée sur l'impact de l'accumulation de pollution sur les isolateurs, les divers types de pollution auxquelles sont soumis les isolateurs et les techniques disponibles de dépollution. Puis, il sera question des nouvelles solutions pertinentes destinées à remédier à ce problème. La recherche menée dans le domaine des nanotechnologies a démontré que des surfaces dites photocatalytiques présentent des propriétés anti-pollution. Nous avons aussi précisé les matériaux avec lesquels ils sont fabriqués, pour nous concentrer ensuite sur le caoutchouc de silicone et le dioxyde de titane qui présentent de nombreux avantages. Pour cette raison, ils seront les matériaux de base utilisés pour les dépôts. Par la suite, les objectifs spécifiques et généraux sont définis et la méthodologie du travail est expliquée.

Le deuxième chapitre est porté sur la revue de la littérature, qui est divisée en trois sections: les propriétés superhydrophobes, diélectriques et photocatalytiques.

Le troisième chapitre présente la méthodologie et le dispositif expérimental utilisé dans cette étude. Tout d'abord, les protocoles expérimentaux utilisés pour effectuer les dépôts seront abordés. Par la suite, les appareils utilisés pour la caractérisation des dépôts seront décrits.

Dans les quatrième et cinquième chapitres, nous présenterons les différents résultats obtenus. Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés superhydrophobes et diélectriques des revêtements de caoutchouc de silicone et de TiO_2 . Il s'agira de mettre en évidence la morphologie de ces revêtements, leur composition chimique et leur durabilité. Nous présenterons aussi des mesures de constante diélectrique des revêtements.

Le cinquième chapitre porte sur les tests photocatalytiques, les polluants modèles utilisés étant l'éthylène (C_2H_4) et la rhodamine B (RhB). L'effet de la technique de dépôt sur l'activité photocatalytique dans l'UV et le visible ont été étudiés

Enfin, le sixième chapitre rassemble les conclusions générales déduites de ce travail pour apporter un récapitulatif global de nos résultats, et dégager les principales perspectives ouvertes par ceux-ci.

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTÉRATURE

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTÉRATURE

II.1 Introduction

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique: ce sont les nanocomposites. En effet, les nanocomposites sont des matériaux résultant de l'introduction de nanoparticules dans une matrice polymérique. Ils constituent une nouvelle classe de polymères renforcés [24].

La surface spécifique très élevée des nanoparticules rend ces dernières très réactives, ce qui confère aux revêtements nanocomposites des propriétés uniques et remarquables. En effet, il est possible d'améliorer l'hydrophobicité, la résistance aux flammes, la résistance aux rayons UV des revêtements et beaucoup d'autres propriétés, et ce, pour de faibles ajouts de nanoparticules [25-29].

Dans ce chapitre, nous présentons les principales propriétés relatives aux revêtements de caoutchouc de silicone/TiO₂. Nous nous sommes limités à la description des propriétés

auxquelles nous nous référerons dans les chapitres présentant les résultats expérimentaux, à savoir : les propriétés superhydrophobes, diélectriques et photocatalytiques.

II.2 Propriétés superhydrophobes

II.2.1 Définition de la mouillabilité

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse et horizontale du point de vue chimique, cette goutte adopte à l'équilibre une forme particulière (habituellement une calotte sphérique) définie par un angle de contact θ qui caractérise les interactions entre le liquide et le solide (Figure II.1).

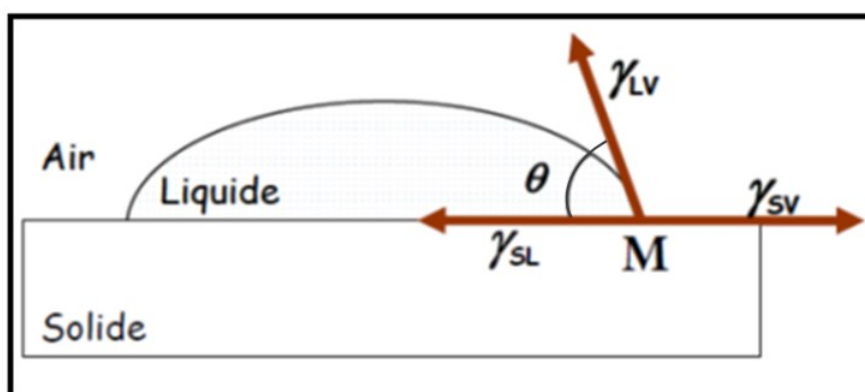


Figure II. 1 : Représentation de l'angle de contact à l'équilibre.

L'équilibre thermodynamique du point M sur la ligne triple solide-liquide-vapeur s'exprime par l'équation de Young reliant les énergies de surface (Équation II.1) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Équation II.1

où :

γ_{SV} est la tension superficielle solide-vapeur (Nm^{-1}).

γ_{SL} est la tension superficielle solide-liquide (Nm^{-1}).

γ_{LV} est la tension superficielle liquide-vapeur (Nm^{-1}).

Précisément, l'équation de Young ne peut s'appliquer que dans le cas des surfaces parfaitement lisses, sans porosité ni rugosité et totalement homogènes.

Généralement, on définit la mouillabilité d'un matériau en considérant l'angle de contact qu'a ce matériau avec une goutte d'eau. Lorsque cet angle est supérieur à 90° , la surface est hydrophobe et lorsqu'il est inférieur à 90° , la surface est hydrophile. On voit donc l'eau s'étaler sur une surface hydrophile et conserver une forme beaucoup plus sphérique sur une surface hydrophobe. Au-delà de 150° , la surface est dite superhydrophobe. La Figure II.2 donne un aperçu du profil d'une goutte d'eau sur différents substrats solides.

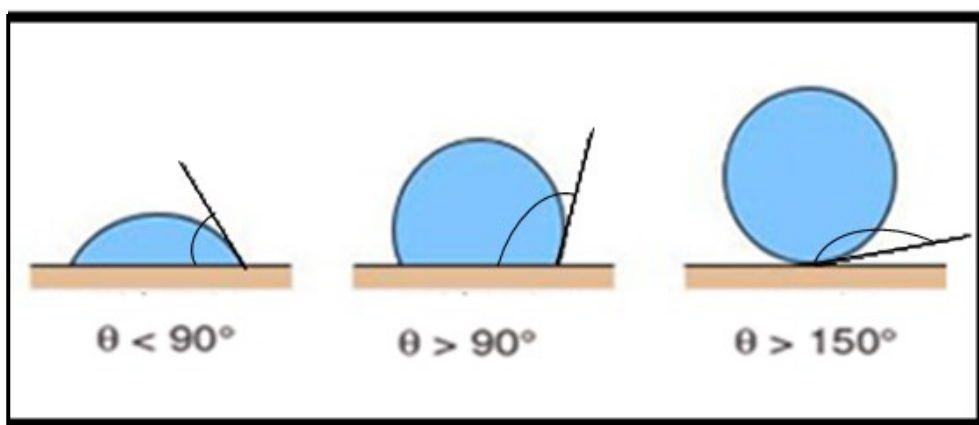


Figure II. 2 : Les différents états de la mouillabilité.

II.2.2 Superhydrophobicité

La reproduction des propriétés superhydrophobes sur des matériaux requiert l'étude des systèmes déjà présents dans la nature, qui développent de telles propriétés.

II.2.2.1 Les surfaces superhydrophobes dans la nature

Une surface est dite superhydrophobe lorsqu'elle est très difficile à mouiller, c'est le cas de la feuille de lotus (Figure II.3.a). Cet aspect est aussi nommé l'effet lotus [30].

L'analyse de la surface de cette feuille au microscope électronique à balayage (MEB) a montré qu'elle présente une rugosité hiérarchique à la fois microscopique et nanoscopique. Par ailleurs, la surface de la feuille de lotus est formée de papilles de quelques microns (Figure II.3.d) sur lesquelles reposent des cristaux de cire (Figure II.3.e-f). Cette couche de cire est hydrophobe, ce qui confère à la surface de la feuille de lotus des capacités autonettoyantes (Figure II.3.b-c): L'eau ne touche que le haut des papilles, donc peu de solide et beaucoup d'air, ce qui permet à la goutte d'être ultra-mobile. C'est donc cette texture couverte d'une chimie hydrophobe qui confère à la feuille de lotus cette propriété remarquable qu'on appelle la superhydrophobicité.

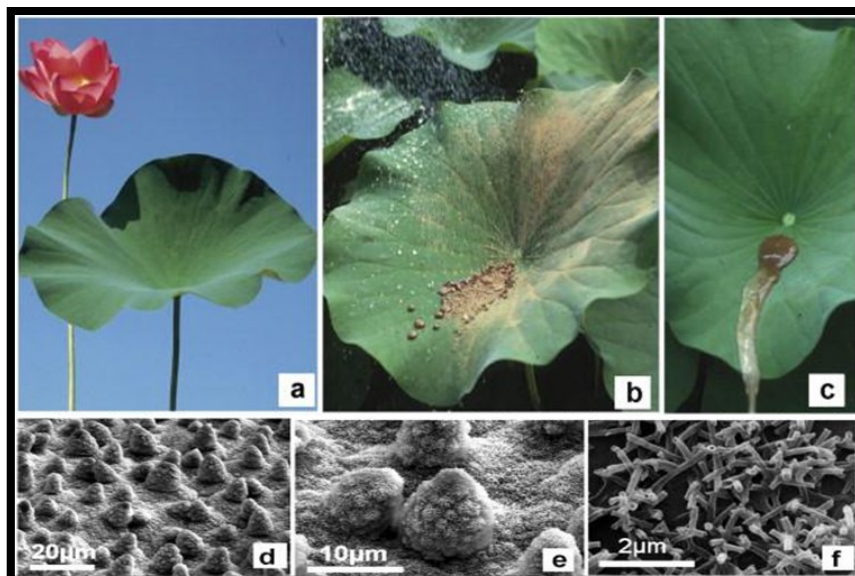


Figure II. 3 : Images montrant la surface superhydrophobe et autonettoyante de la feuille de lotus: (a) Une feuille de lotus, (b) Une feuille de lotus contaminée avec de l'argile, (c) Élimination de l'argile par l'eau, (d-f) Des images de MEB montrant la surface des feuilles de lotus avec différents grossissements [31, 32].

De nombreuses plantes ont cette propriété d'être superhydrophobes [30]: Barthlott et Neinhuis ont classé environ 200 plantes, dont le *Ginkgo biloba*, le *Magnolia* et l'*Eucalyptus*. Certains animaux et insectes possèdent également cette propriété [33]. C'est le cas pour les plumes d'un canard ou les ailes et les pattes de certains insectes comme le *Gerris* (Figure II.4).



Figure II. 4 : Insecte *Gerris* sur une surface d'eau [33].

II.2.2.2 Modèles de surfaces superhydrophobes

D'après la littérature, on trouve deux modèles permettant de décrire l'influence de la morphologie des surfaces texturées sur le mouillage: le modèle de Wenzel [34] qui considère une surface rugueuse imprégnée par le liquide, et le modèle de Cassie-Baxter [35] qui modélise le mouillage d'un substrat rugueux lorsque le liquide n'envahit pas la rugosité.

i. Modèle de Wenzel

Dans le modèle du mouillage développé par Wenzel, la goutte est déposée sur une surface chimiquement homogène et rugueuse et le liquide formé envahit complètement les vides de la surface (Figure II.5-a). Pour une telle surface, on note r la rugosité, rapport de la surface réelle du matériau sur sa surface apparente ($r > 1$). On en déduit que l'angle apparent θ^* de la goutte s'écrit, en fonction de l'angle de Young θ (Équation II.2) [34],

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad \text{Équation II.2}$$

ii. Modèle de Cassie-Baxter

Le modèle de Cassie-Baxter, dans sa forme générale, considère le mouillage statique d'une goutte liquide qui repose sur une surface lisse hétérogène (Figure II.5-b). Cette approche peut être appliquée aux cas des surfaces hydrophobes rugueuses non envahies par le liquide. Dans cet état, appelé état « fakir », le liquide repose sur un substrat composite formé par des sommets de la rugosité et par des poches de gaz piégées.

$$\cos \theta^* = \varphi_s \cos \theta - (1 - \varphi_s)$$

Équation II.3

L'équation II.3 indique que la présence de gaz piégé permet à l'angle de contact apparent de se rapprocher de la valeur limite 180° , ce qui n'est pas réalisable en pratique, si la fraction du solide en contact φ_s tend vers 0. En outre, ce modèle indique que la limite du mouillage nul ($\theta = 180^\circ$) ne peut être atteinte, puisqu'il faudrait pour cela que le liquide repose sur une fraction solide nulle.

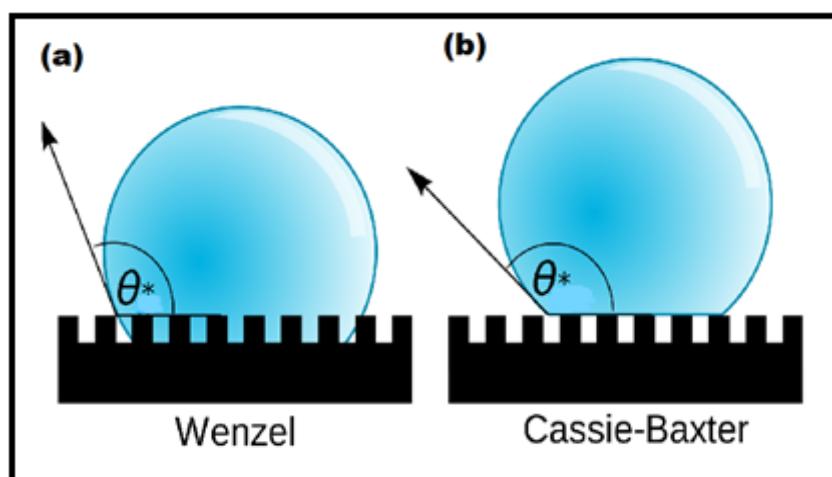


Figure II. 5 : Modèle de surfaces superhydrophobes.
(a) Modèle de Wenzel, (b) Modèle de Cassie [32].

II.2.2.3 L'hystérésis de l'angle de contact

Un angle de contact supérieur à 150° n'est pas le seul critère permettant de qualifier les surfaces superhydrophobes. Ces surfaces démontrent aussi une faible hystérésis de l'angle de contact (HAC) [36]. Ce dernier nous permet de comprendre le comportement d'une goutte d'eau vis-à-vis d'une surface en mouvement. C'est-à-dire de savoir si la goutte va s'accrocher ou glisser sur la surface. Pour cela, on mesure l'angle d'avancée et de reculée (Figure II.6).

On note HAC la différence entre l'angle d'avancée (θ_a) et l'angle de reculée (θ_r) (Équation II.4). Plus l'hystérésis de l'angle de contact est grande, plus l'accrochage des gouttes est important. À l'opposé, plus il est petite, plus la goutte glisse facilement sur la surface.

L'importance de l'hystérésis de l'angle de contact est souvent attribuée aux surfaces chimiquement et morphologiquement hétérogènes et aussi à la présence d'une rugosité [37].

$$HAC = \theta_a - \theta_r$$

Équation II.4

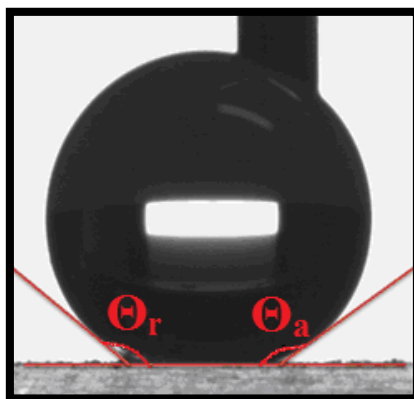


Figure II. 6 : Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact. L'angle de droite est l'angle d'avancée et celui de gauche est l'angle de reculée.

Les surfaces superhydrophobes possèdent un large champ d'applications dans divers domaines. L'application la plus courante est celle des surfaces autonettoyantes [38-40]. Cette propriété permet l'élimination de poussières et autres saletés des surfaces (Figure II.7).

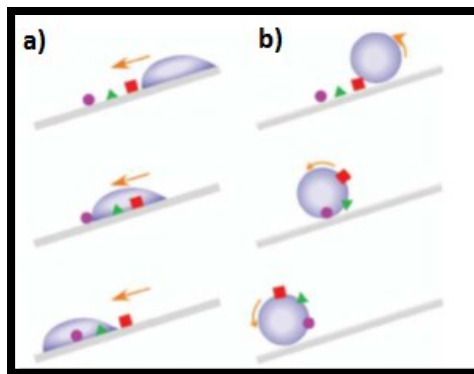


Figure II. 7 : La démonstration de la propriété autonettoyante. (a) une surface lisse, l'eau n'enlève pas les contaminants; (b) une surface superhydrophobe et autonettoyante, l'eau élimine les contaminants [41].

Les surfaces superhydrophobes sont souvent utilisées dans le domaine biomédical [42-45], empêchant les contaminants de se propager sur les surfaces. De plus, ces surfaces peuvent servir comme des agents anticorrosifs [46-48]. Aussi, ils sont applicables afin de protéger différentes structures et équipements de la neige ou le givre qui y adhèrent [49-53].

II.2.2.4 Les méthodes d'élaboration des surfaces superhydrophobes

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de surfaces superhydrophobes. Dans les paragraphes suivant, nous allons détailler ces méthodes en citant les travaux les plus intéressants dans le domaine de la superhydrophobicité.

II.2.2.4.1 Dépôt électrochimique

Le dépôt par voie électrochimique permet de générer directement un film sur une électrode (substrat) à partir de l'électrolyte. En effet, l'électrochimie est un outil efficace pour élaborer des surfaces superhydrophobes. Récemment, He *et al.* [54] ont rapporté une méthode d'anodisation électrochimique pour synthétiser des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO)

superhydrophobes en utilisant un électrolyte de l'acide fluorhydrique et du méthanol. Par la suite, les différents types de nanostructures de ZnO ont été obtenus en réglant la concentration de l'électrolyte et les temps de réaction. De même, Shirtcliff *et al.* [55] ont préparé des surfaces à base de cuivre et fluorocarbène par électrochimie. Ils ont montré que même avec une faible rugosité, l'angle de contact pouvait atteindre des valeurs élevées (165°). Zhang *et al.* [56] ont fabriqué des nanocolonnes de ZnO par électrochimie, qui ont été ensuite modifiées par une molécule de fluoroalkylsilane. L'angle de contact obtenu sur ces surfaces nanostructurées est égal à 167°.

II.2.2.4.2 Processus sol-gel

La méthode sol-gel permet de contrôler la rugosité de la surface en modifiant le protocole du procédé et la composition du mélange réactionnel [57]. Généralement, un sol est préparé par hydrolyse et par polycondensation de l'oxyde correspondant. Pendant le processus de formation de réseau, une grande quantité de solvant est également imprégnée dans le réseau et donc un gel se forme. Le sol peut être appliqué sur les substrats soit directement, soit en combinaison avec des charges [58]. Wu *et al.* [59] ont fabriqué des nanostructures de ZnO par la méthode sol-gel. Par la suite, des surfaces superhydrophobes ont été préparées par adsorption sur le ZnO d'acides carboxyliques de longueurs de chaîne allant de C8 à C18. Un angle de contact de 152° a été obtenu à partir de cette étude.

II.2.2.4.3 Traitement par plasma

Les surfaces superhydrophobes peuvent être obtenues par un traitement plasma. Foroughi *et al.* [60] ont obtenu des surfaces superhydrophobes en utilisant deux procédés. Le

premier procédé consiste à anodiser la surface pour obtenir la micro-nanostructure, et le deuxième procédé se base sur la polymérisation par plasma du HMDSO pour créer des revêtements sur la surface anodisée. Le revêtement obtenu offre un angle de contact statique d'environ 152° à faible puissance de plasma (30 W). De même, Ji *et al.* [61] ont démontré une méthode simple pour fabriquer un revêtement superhydrophobe sur le verre à l'aide d'une décharge lumineuse de plasma HMDSO / toluène. Les revêtements obtenus ont montré une superhydrophobicité avec un angle de contact statique d'environ 150° , ce qui est attribué à leur teneur élevée en groupements hydrophobes non polaires.

II.2.2.4.4 Traitement par pulvérisation

Le traitement par pulvérisation (qui a été le procédé le plus utilisé dans cette thèse) semble être une méthode efficace pour fabriquer des surfaces superhydrophobes en une seule étape. Elle consiste à réaliser des revêtements par pulvérisation d'un précurseur à l'aide d'un gaz comprimé inerte sur un substrat (aluminium, silicium, verre, etc.) à l'aide d'un pistolet à jet. Cette technique présente de nombreux avantages. On peut citer, entre autres, la régénération des surfaces endommagées préalablement recouvertes d'un revêtement, ainsi que la grande mise en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, c'est une approche pratique, peu coûteuse et efficace pour la création des surfaces superhydrophobes et autonettoyantes. Toutefois, l'épaisseur des revêtements est difficilement contrôlée par cette méthode. Jafari *et al.* [62] ont réalisé des revêtements superhydrophobes par pulvérisation de deux précurseurs à base de dioxyde de silicium (SiO_2)-acide stéarique et de carbonate de calcium (CaCO_3)-acide stéarique. L'ajout de SiO_2 ou de CaCO_3 sur les revêtements d'acide stéarique a contribué à une diminution importante de l'hystérésis de l'angle de contact, de 30° à 3° et à 4° respectivement, et une légère augmentation de l'angle de contact statique, de 154° à 158° et à 162° respectivement. De même,

Momen *et al.* [63] ont créé une surface superhydrophobe par pulvérisation d'une combinaison appropriée du caoutchouc de silicone (CS) et d'acide stéarique. L'angle de contact statique était de 160°.

II.2.2.5 Revue sur la stabilité des revêtements superhydrophobes

Les surfaces superhydrophobes sont souvent instables et soumises à différents types de vieillissement qui se traduisent souvent par une modification irréversible de leurs propriétés, résultant de leur propre instabilité. Le type de vieillissement peut être divisé en deux grandes catégories [64]:

1) Le vieillissement physique: il se manifeste de plusieurs manières et il peut avoir lieu avec ou sans transfert de matière. L'interaction physique se traduit généralement par la plastification et le gonflement du matériau. La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire, ce qui provoque des désordres qui affaiblissent ou détruisent les liaisons secondaires entre les chaînes de polymères responsables de la cohésion du matériau. L'infiltration du solvant au sein du matériau peut induire également des phénomènes de gonflement entraînant des changements de structure interne, lorsqu'il existe des zones hétérogènes qui induisent des contraintes entre des zones plus ou moins gonflées [64].

2) Le vieillissement chimique: il se manifeste principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation ou de diffusion qui peuvent mener à un changement de la composition chimique du revêtement. Usuellement, les phénomènes de vieillissement chimique des revêtements à base de polymère peuvent être influencés par de nombreux facteurs tels que le poids moléculaire, l'épaisseur, la composition chimique, la structure et la conformation du polymère, mais aussi

par le milieu de vieillissement et ses conditions (température, pH, présence d'ions...) [65].

Il existe plusieurs tests de vieillissement ou de stabilité qui peuvent permettre d'évaluer la durabilité d'un revêtement superhydrophobe; pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à faire une étude bibliographique sur la stabilité des revêtements superhydrophobes en milieux aqueux et à l'exposition aux rayonnements UV.

II.2.2.5.1 Stabilité en milieux liquides des revêtements superhydrophobes

Avant de se pencher sur l'étude de la stabilité en milieu liquide des couches superhydrophobes, il est primordial de définir les milieux liquides de vieillissement. Des solutions à différents niveaux de pH ont été choisies comme milieux liquides dans notre étude. Ces solutions ont été choisies en considérant les solutions de lavage, la pluie acide [66]; on a aussi utilisé des solutions avec différentes conductivités qui peuvent représenter les pluies polluées.

Plusieurs tests de stabilité en milieux liquides ont été faits à la Chaire industrielle sur le givrage atmosphérique des équipements des réseaux électriques (CIGELE) en vue d'étudier la durabilité des surfaces superhydrophobes. Le tableau II.1 présente les résultats de durabilité obtenus.

Tableau II. 1 : Résumé des travaux de recherche effectués à la CIGELE sur la stabilité des revêtements superhydrophobes.

Méthode d'élaboration	Matériaux	Milieu liquide	Résultats	Ref
Centrifugation	-Caoutchouc de silicone / Poudre de carbone noir. -Caoutchouc de silicone / TiO ₂ . -Caoutchouc de silicone / Oxyde de cérium (CeO ₂).	Eau distillée	AC _I = 143° à 147°	[67]
			Après 400 h AC _f < 90°	
Centrifugation	- Acide stéarique Octadecyltrimethoxysilane. -KMnO ₄ / Octadecyltrimethoxysilane.	Eau distillée	AC _I ~ 110°	[68]
			Après 200 h AC _f < 90°	
Plasma	HMDSO	pH=4 pH=7 pH=10	AC _r ~161° ± 2°	[69]
			Après 4 h AC _f ~ 146° ± 1° à 158° ± 2°	
		Eau distillée	AC _r ~161° ± 2°	
			Après 750 h AC _f = 90°	
Plasma Centrifugation	Nanoparticules métalliques	Eau distillée	AC _r ~152°	[70]
		Solvant organique	Après 1 h AC _f ~152°	
Pulvérisation	Caoutchouc de silicone/ZnO/SiO ₂	pH=4 pH=6 pH=7 pH=10	AC _I ~162°	[66]
			Après 240 h AC _f ~145°	

AC_I: Angle de contact initial

AC_f: Angle de contact final

Plusieurs travaux récents ont étudié la stabilité en milieux liquides des revêtements superhydrophobes. Mokarian *et al.* [71] ont élaboré des revêtements superhydrophobes à base de caoutchouc de silicone/nanotubes de carbone. Comme représenté sur la Figure II.8, la mesure de l'angle de contact présente un léger changement après 24 heures de trempage dans l'eau bouillante ($158,5^\circ \pm 1,1^\circ$ vs. $157,4^\circ \pm 1,2^\circ$), l'acide chlorhydrique concentré ($158,3^\circ \pm 0,7^\circ$ vs. $157,7^\circ \pm 2,3^\circ$) et la solution aqueuse de NaCl ($158,4^\circ \pm 1,3^\circ$ vs. $154,9^\circ \pm 1,6^\circ$).

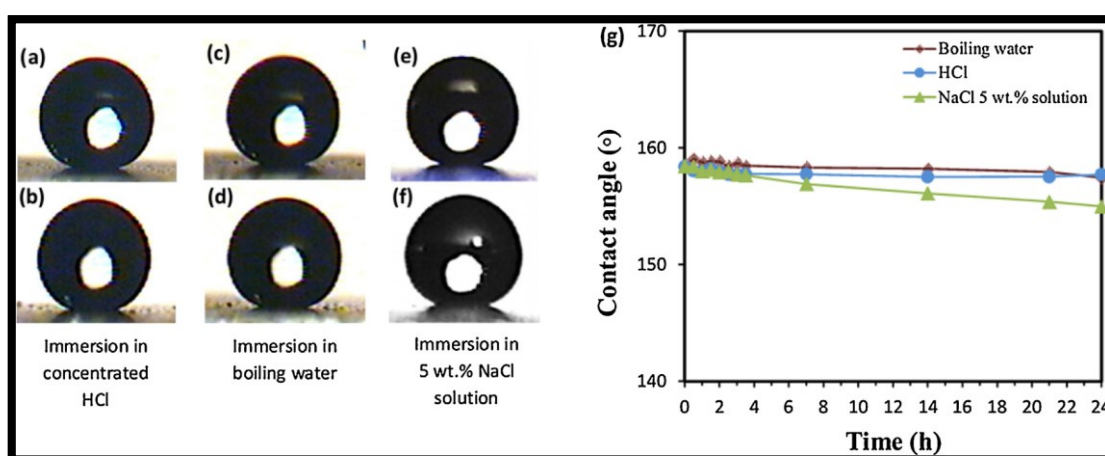


Figure II. 8: (a, c, e) images numériques de la goutte d'eau sur le revêtement avant l'immersion ; (b, d, f) images numériques de la goutte d'eau sur le revêtement après l'immersion dans les milieux de vieillissement ; (g) variation de l'angle de contact en fonction du temps d'immersion dans les milieux de vieillissement. [71].

Aussi, Mahadik *et al.* [72] ont élaboré des revêtements superhydrophobes à base de particules de silice par la méthode sol-gel. La durabilité de ces revêtements vis-à-vis de l'acide nitrique (HNO_3) a été testée. Les résultats de la Figure II.9 démontrent une perte de superhydrophobicité après un mois d'immersion dans l'acide nitrique. Les chercheurs ont conclu que l'acide nitrique a endommagé une partie des liaisons Si-C et Si-O-Si du revêtement, ce qui est à l'origine de la perte de superhydrophobicité.

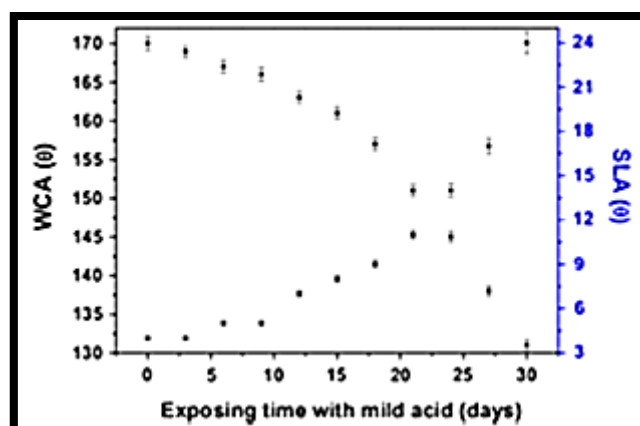


Figure II. 9 : Variation de la mouillabilité en fonction du temps d'immersion dans l'acide nitrique (HNO_3) [72].

Li *et al.* [73] ont élaboré un revêtement superhydrophobe par pulvérisation de stéarate de cuivre. La Figure II.10 représente la variation de l'angle de contact (*Contact angle*) et de l'angle de glissement (*Sliding angle*) en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl (3,5 wt%). Au vu des résultats, on peut conclure que le revêtement préparé conserve sa superhydrophobicité puisque l'angle de contact reste supérieur à 150° ; cependant, l'angle de glissement augmente avec le temps.

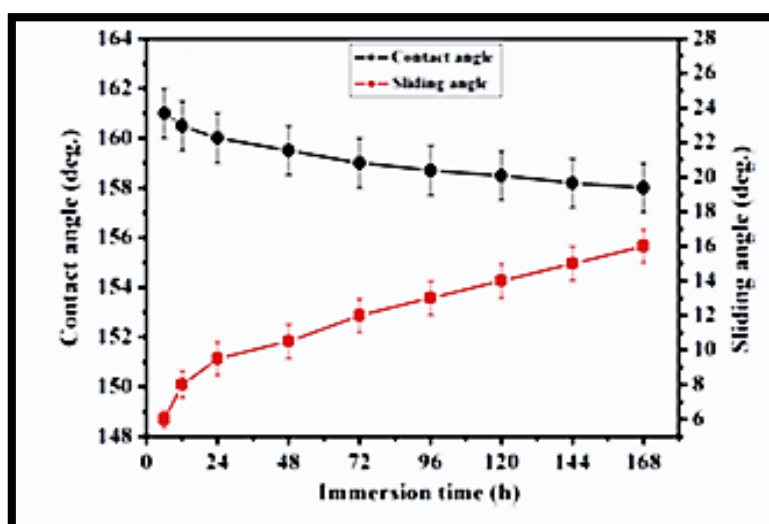


Figure II. 10 : Variation de l'angle de contact statique et de l'angle de glissement du revêtement superhydrophobe après immersion dans la solution aqueuse de NaCl (3,5 wt %) [73].

II.2.2.5.2 Stabilité au rayonnement UV

Lorsque les matériaux à base de polymères sont exposés aux rayonnements UV, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents dans leur structure moléculaire. Cette absorption du matériau peut provoquer la scission des chaînes moléculaires. Qing *et al.* [74] ont étudié la stabilité des revêtements superhydrophobes à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de TiO_2 . Les résultats ont montré que les revêtements perdent leur superhydrophobicité après 20 minutes d'irradiation ($\text{AC} < 150^\circ$). Récemment, le travail de Foroughi *et al.* [69] montre que le revêtement élaboré par plasma a pu maintenir sa superhydrophobicité pendant environ 160 heures. Toutefois, après 240h l'angle de contact est diminué à 145° (Figure II.11).

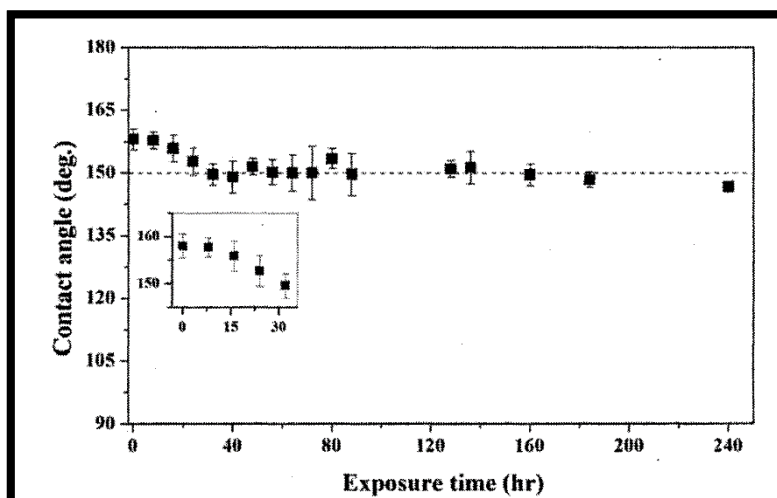


Figure II. 11 : Variation de l'angle de contact statique en fonction du temps d'exposition aux rayonnements UV [69].

II.3 Propriétés diélectriques

D'un point de vue électrique, les solides sont généralement classés en trois catégories suivant leur résistivité électrique [75], soit:

- ✓ Les conducteurs (métaux), qui ont une résistivité de l'ordre de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ou inférieure,
- ✓ Les semi-conducteurs dont la résistivité se situe entre $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,
- ✓ Les diélectriques ou isolants, qui ont une résistivité généralement supérieure à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.

De plus, les solides respectent le modèle des bandes d'énergie (Figure II.12). La bande de valence est la dernière bande partiellement ou totalement remplie; la bande interdite est au milieu entre la bande de valence et celle de conduction. Elle est caractérisée par sa largeur énergétique E_g : ce terme est appelé l'énergie d'activation intrinsèque. La bande de conduction est la bande permise, située au-dessus de la bande interdite.

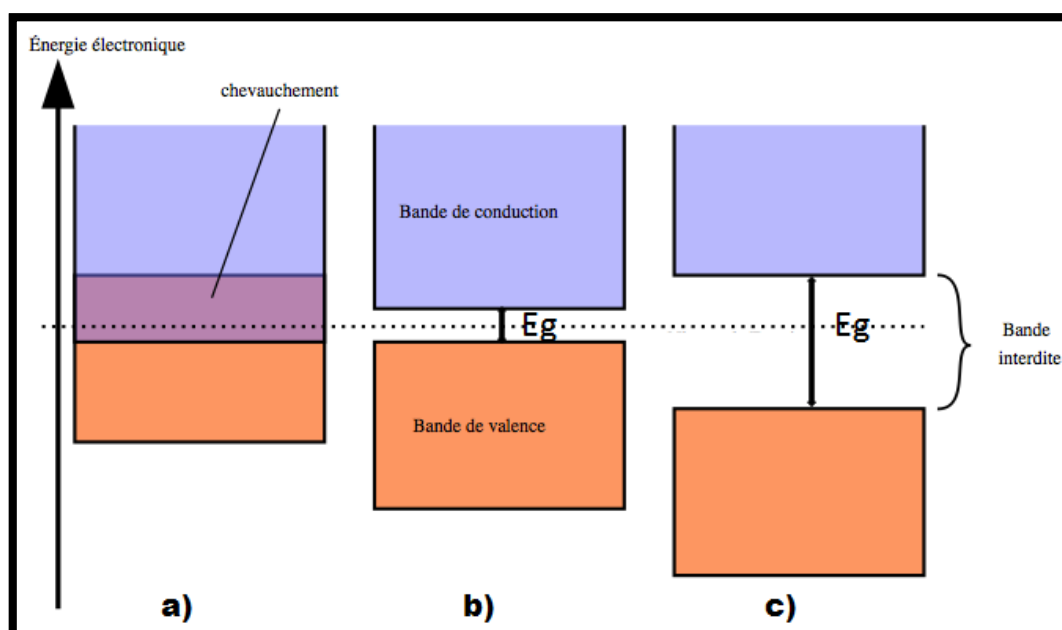


Figure II. 12 : a) Conducteur, recouvrement des bandes, b) Semi-conducteur, E_g 1 eV, c) Isolant, E_g élevée (quelques eV) [76].

II.3.1 Introduction aux matériaux diélectriques

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. En effet, ces matériaux peuvent présenter de nombreuses caractéristiques électriques: les atomes qui constituent le matériau peuvent avoir des dipôles électrostatiques susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation liée à ce champ électrique. Jusqu'à présent, les matériaux diélectriques étaient les éléments de base pour l'isolation extérieure commerciale. Toutefois, il a été révélé dans de nombreux travaux de recherche [77-79] que l'utilisation de nanoparticules et microparticules dans des matériaux diélectriques peuvent améliorer les propriétés mécaniques et électriques de ces matériaux.

II.3.2 La polarisation diélectrique

Dans un diélectrique, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répétition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Cette polarisation est à l'origine du déplacement des charges positives suivant la direction du champ et des charges négatives dans la direction opposée. Ainsi, un champ électrique interne est créé à l'intérieur du diélectrique pour compenser en partie le champ extérieur [75].

On distingue quatre mécanismes de polarisation pour rendre compte des phénomènes observés dans les diélectriques. Ceux-ci sont présentés dans la Figure II.13.

- La polarisation électronique

Cette polarisation correspond à la déformation du nuage électronique par rapport au noyau sous l'effet du champ électrique. Le barycentre des charges négatives (les électrons) ne se trouve

plus confondu avec le barycentre des charges positives (le noyau) : un moment dipolaire est créé. Cette polarisation existe dans tous les matériaux.

- La polarisation ionique

Ce processus de polarisation est lié au déplacement mutuel des ions positifs et négatifs présents dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique externe. L'allongement ou le rétrécissement de la liaison ionique provoque une modification du moment dipolaire.

- La polarisation dipolaire

Ce processus de polarisation est lié à l'orientation des molécules dipolaires sous l'action du champ électrique, c'est-à-dire, les porteuses d'un moment électrique permanent dans la direction du champ. En l'absence de ce champ, les dipôles se distribuent arbitrairement et le moment dipolaire macroscopique moyen est nul.

- La polarisation interfaciale

Cette polarisation résulte des accumulations locales de charges dues à l'ensemble des phénomènes de migration. Elle est caractérisée par le temps d'établissement le plus long de tous: il peut atteindre plusieurs minutes et même davantage [75].

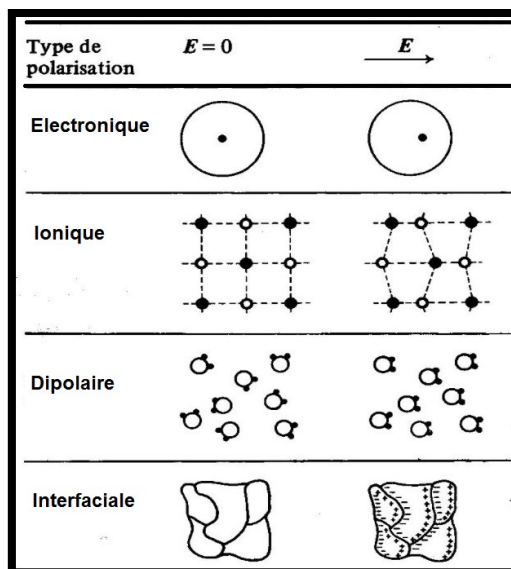


Figure II. 13 : Mécanismes de polarisation [80].

La polarisation des matériaux dépend de la fréquence du champ électrique. En effet, selon la fréquence choisie, on peut mettre en évidence les différents types de polarisation.

II.3.3 La permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique, ou encore constante diélectrique, se définit comme la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué.

Dans les écrits, on parle souvent de la constante diélectrique relative, donnée par la relation:

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

Équation II.5

avec

ϵ_r : Permittivité relative

ϵ : Permittivité d'un matériau

ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

Les matériaux diélectriques sont souvent classés selon leur permittivité relative. Le Tableau II.2 présente la permittivité de certains matériaux. Ces valeurs sont approximatives et peuvent varier en fonction de la fréquence ou de la température.

Tableau II. 2 : Exemples de permittivité relative de quelques matériaux [80].

Matériaux	Permittivité relative (ϵ_r)
Air	1
Papier	2
Téflon	2
Caoutchouc	4
Verre	5
Mica	6

Dans un milieu diélectrique réel et à basses fréquences, on note la présence d'une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (défauts notamment). Il s'agit de pertes diélectriques. On peut tenir compte de ces pertes en définissant une permittivité complexe (Équation II.6).

En général, la permittivité complexe ϵ^* est une grandeur composée de la permittivité ϵ'_r et de la caractéristique diélectrique de pertes ϵ''_r . Ces caractéristiques conditionnent l'intensité du champ électrique et l'ampleur des pertes diélectriques. La composante J est à l'origine des pertes diélectriques, elle représente la dissipation d'une puissance dans le diélectrique. Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation [81].

$$\epsilon^* = \epsilon'_r - J\epsilon''_r \quad \text{Équation II.6}$$

Singha *et al.* [82] ont mené une étude sur des résines époxydes chargées avec des particules de dioxyde de titane (TiO_2) de tailles différentes. Cette étude a porté sur la

comparaison de la réponse diélectrique d'un microcomposite et d'un nanocomposite élaboré à partir d'une résine époxydes, et sur la compréhension de la façon dont les interactions particule-polymères participent à l'évolution des propriétés diélectriques.

Les résultats obtenus (Figure II.14) ont montré que les valeurs de la permittivité pour les nanocomposites sont plus faibles que celle obtenues pour les microcomposites; cette différence peut être attribuée à la polarisation interfaciale, qui est plus importante dans le système des microcomposites. Aussi, ils ont montré que l'augmentation de la concentration des particules engendre une augmentation de la permittivité.

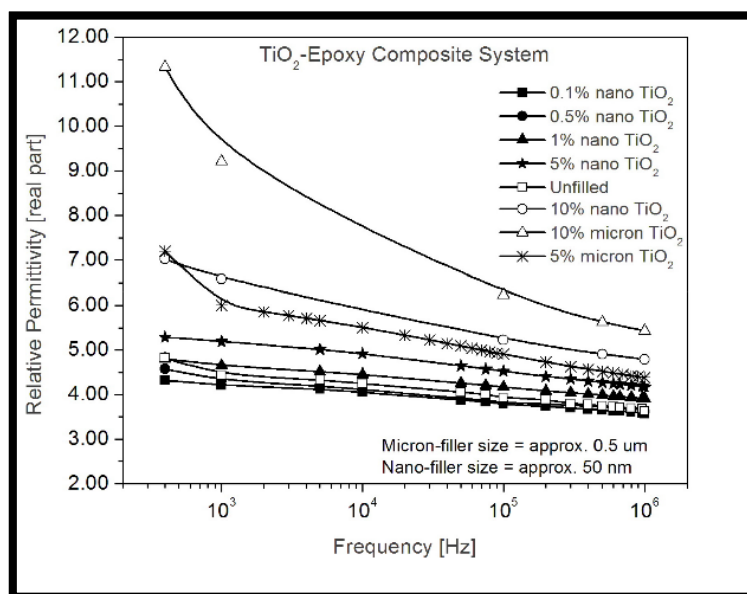


Figure II. 14 : Variation de la permittivité en fonction de la fréquence dans les composites époxy -TiO₂ [82].

De même, Cherney *et al.* [18] ont démontré que l'introduction des charges inorganiques dans le caoutchouc de silicone améliore les propriétés diélectriques. Ils ont montré que l'utilisation de matériaux à haute permittivité relative peut réduire considérablement les contraintes électriques (décharge électrique partielle) et améliorer la distribution du champ électrique. Momen *et al.* [83] ont élaboré des revêtements nanocomposites de caoutchouc de

silicone/ZnO. Les résultats de la Figure II.15-a montrent que la permittivité augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO dans le revêtement. Ces revêtements montrent aussi une réduction de l'accumulation de la glace (Figure II.15-b).

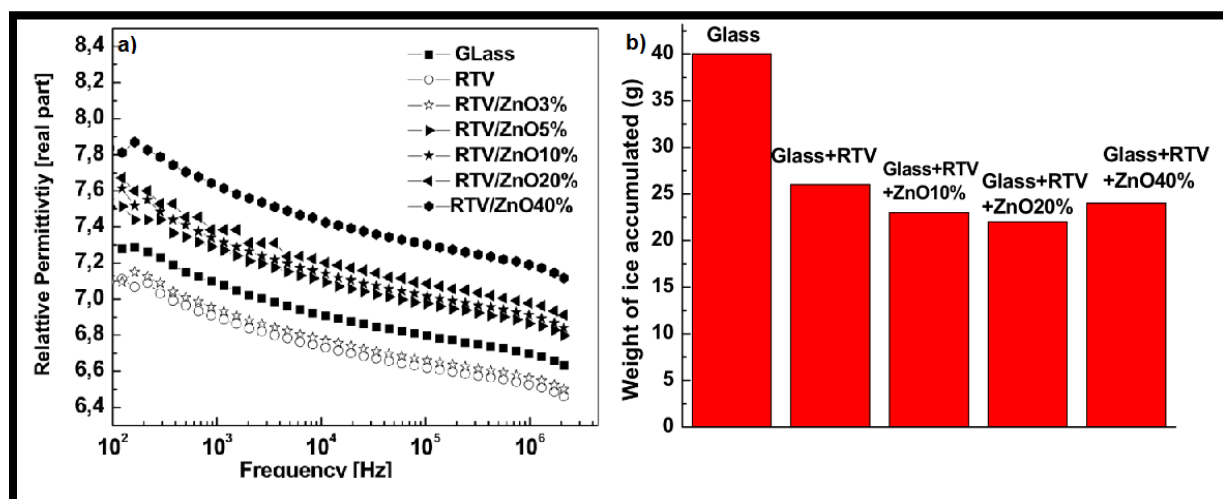


Figure II. 15 : a) Variation de la permittivité relative (partie réelle) en fonction de la fréquence, b) Comparaison de l'accumulation de glace sur différents substrats [83].

II.4 Propriétés photocatalytiques

II.4.1 La photocatalyse

La photocatalyse est une technique de purification qui fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière [84].

L'oxydation photocatalytique repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur. Ce procédé permet de dégrader des faibles teneurs en polluants à température ambiante et pression atmosphérique [84]. L'activité photocatalytique dépend généralement de l'humidité, de l'intensité lumineuse, de la concentration en polluant et du photocatalyseur [85].

Le procédé de photocatalyse peut être divisé en cinq étapes principales [19] :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée;
4. Désorption des produits de la réaction;
5. Elimination des produits de l'interface fluide/catalyseur.

En effet, la réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3, lorsqu'un catalyseur semi-conducteur est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$). Suite à l'absorption de ces photons, on note la création, dans la masse du solide, de paires électron-trou; ces derniers se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction, et en trous dans la bande de valence (Figure II.16) [86].

Aussi, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et un transfert d'électrons a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) :



Une recombinaison des porteurs peut avoir lieu à la surface (processus a) ou dans le volume du photocatalyseur (processus b). Tandis qu'à la surface des particules, les électrons peuvent réduire un accepteur d'électrons A (réaction c) alors que les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons D (réaction d) [86] (Figure II.16).

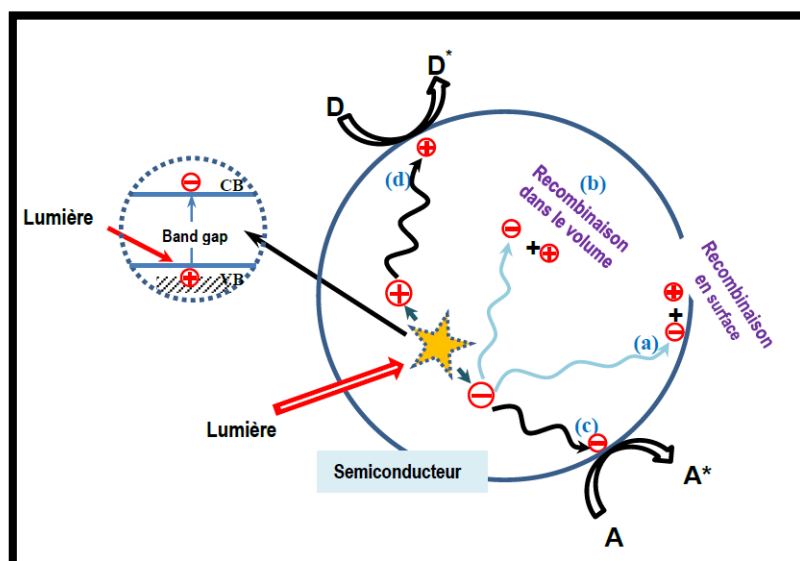


Figure II. 16 : Processus photocatalytiques dans les semi-conducteurs [86].

D'après les équations II.7-9, l'excitation photonique du catalyseur constitue la première étape de l'activation du système catalytique. En effet, le photon est considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase électromagnétique. L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur, alors que l'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur solide: il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène.

À l'heure actuelle, le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé et étudié dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, l'alimentaire et le cosmétique.

II.4.2 Choix du TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs s'est surtout intéressé aux travaux autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [87].

- a. Il est stable, peu onéreux, non toxique;
- b. C'est le photocatalyseur le plus efficace;
- c. Il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants;
- d. L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

L'oxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$). Le rutile et l'anatase sont considérés comme les catalyseurs les plus importants et les plus efficaces dans les applications de la photocatalyse. Il est toutefois bien connu que l'activité photocatalytique de la forme anatase est plus importante que celle du rutile [87]. Sa structure est présentée sur la Figure II.17.

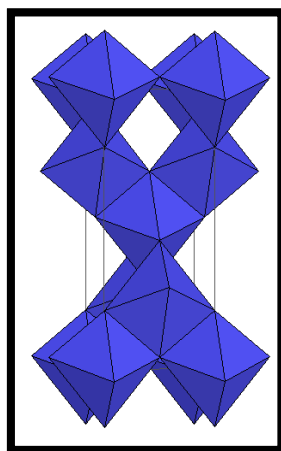


Figure II. 17 : Schéma de la maille élémentaire de la structure cristalline TiO_2 anatase.

Cependant, l'utilisation de suspensions de TiO_2 peut limiter leurs applications en raison des problèmes d'agglomération des particules et de recyclage du catalyseur. De plus, la largeur de bande interdite de TiO_2 (3,2 eV) permet seulement l'absorption du rayonnement ultraviolet (<387 nm), ce qui peut limiter l'utilisation de la lumière solaire puisque le rayonnement UV représente 5% de la lumière solaire. Pour surmonter ces difficultés, les nanoparticules sont

immobilisées sur des matrices polymériques poreuses telles que les résines [88], les échangeurs d'ions [89] et les membranes polymériques [90]. L'immobilisation des nanoparticules va permettre de résoudre des problèmes considérables de mesure servant à la réduction de la perte de particules, à la prévention d'agglomération des particules, mais aussi à déplacer le spectre d'absorption de TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes (décalage vers le visible).

En raison de la forte activité photocatalytique des nanoparticules de dioxyde de titane, les substrats polymériques doivent être anti-oxydants sous illumination UV ou visible. Les substrats polymériques utilisés sont généralement des polymères saturés à chaîne de carbone ou des polymères fluorés tels que le polydiméthylsiloxane (PDMS) [91], la polyvinylpyrrolidone (PVP) [92], le polyéthylène (PE) [92] et le polypropylène (PP) [93].

Aussi, les polymères conjugués tels que la polyaniline, polythiophène, polypyrrole et leurs dérivés sont très prometteurs en raison de leurs coefficients d'absorption élevés dans la partie visible, de la mobilité élevée des porteurs de charge et de leur excellente stabilité [7].

Généralement, les surfaces qui présentent une activité photocatalytique sont superhydrophiles [94-97]; nous détaillerons dans ce qui suit les travaux concernant ces deux propriétés (photocatalyse et superhydrophilie), à distinguer de la superhydrophobicité des revêtements photocatalytiques de caoutchouc de silicone/ TiO_2 qui font l'objet de ce travail.

Iketani *et al.* [91] ont reporté l'activité photocatalytique de TiO_2 /PDMS déposé sur des substrats de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les nanocomposites TiO_2 /PDMS ont été élaborés par la méthode sol-gel. Le choix de PDMS a été basé sur deux points principaux:

- La chaîne principale du PDMS (Si-O-Si) résiste à l'attaque de TiO_2 .
- L'introduction du PDMS améliore l'adhérence sur le substrat organique.

Ces revêtements présentent une bonne activité photocatalytique pour la dégradation de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) en phase gazeuse. La Figure II.18 montre la variation de concentration d'acétaldéhyde en fonction du temps d'irradiation UV. Une diminution de la

concentration en acétaldéhyde a été observée, cela indique qu'il a été décomposé photocatalytiquement par le revêtement.

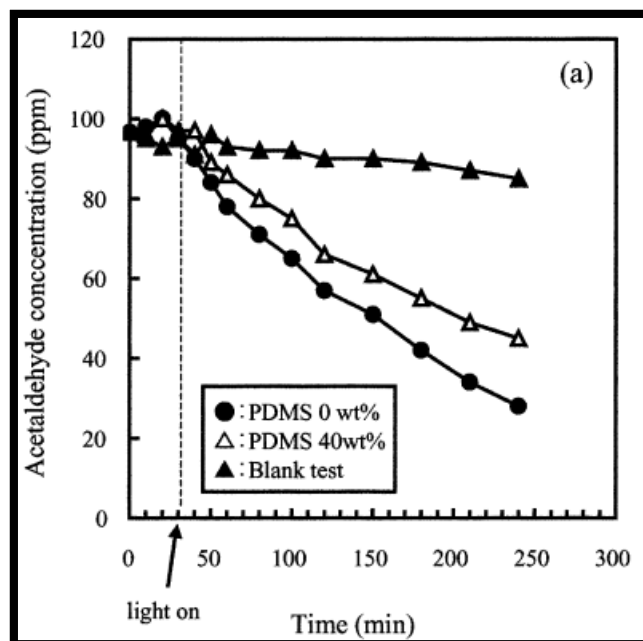


Figure II. 18 : Variation de la concentration de l'acétaldéhyde (100 ppm) en fonction du temps d'irradiation UV [91].

Ameen *et al.* [98] ont élaboré un revêtement de poly-1-naphtylamine (PNA)/TiO₂ par polymérisation *in situ*: ils ont observé une activité accrue de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) sous irradiation visible. L'efficacité de la photodégradation de ce revêtement peut être attribuée à la séparation efficace des électrons (e^-) et des trous (h^+) sur le plan des interfaces de PNA et de TiO₂. La représentation schématique de la dégradation du bleu de méthylène sur la surface de nanocomposites PNA/TiO₂ est représentée sur la Figure II.19.

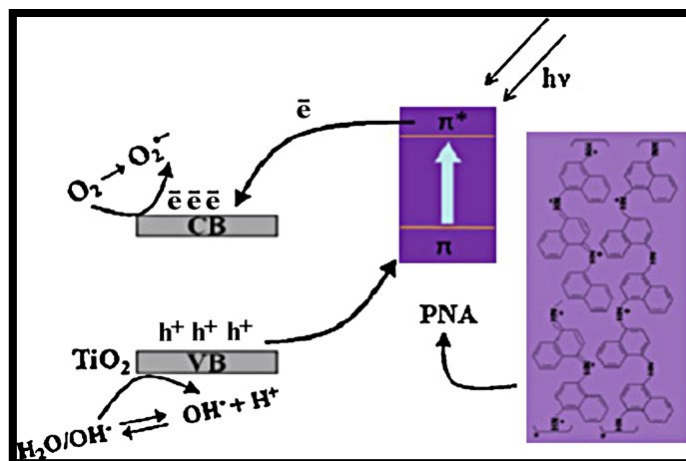


Figure II. 19 : Illustration schématique de l'activité photocatalytique des nanocomposites PNA/TiO₂ [98].

La photodégradation du BM sur la surface du catalyseur PNA/TiO₂ nanocomposite provient du niveau d'énergie de PNA et de TiO₂ (bande de conduction et bande de valence) sous rayonnement visible.

Le Tableau II.3 rapporte un résumé des travaux récents de l'élimination catalytique des polluants provenant de l'environnement.

Tableau II. 3 : Différents nanocomposites destinés à dégrader les polluants.

Polymère/TiO₂	Polluant cible	Procédé de préparation	Commentaires	ref
Polyhydroxybutyrate (PHB)	Bleu de méthylène	Solvant sous pression	96% du bleu de méthylène était décomposé après une heure sous rayonnement solaire.	[98]
Polyaniline (PANI)	Phénol	Polymérisation d'aniline en présence de TiO ₂	La solution aqueuse de phénol a été dégradée au bout de 5 heures sous rayonnement visible.	[99]
Poly(3-hexylthiophène) (P ₃ HT)	Orange de méthyle	Ajout des nanoparticules de TiO ₂ à la solution P ₃ HT	Le taux de dégradation de l'orange de méthyle atteint un maximum de 88,5% en 10 h sous rayonnement visible, pour un rapport molaire de TiO ₂ /P ₃ HT de 75:1.	[100]
Polyfluorène-co-thiophène (PFT)	Phénol	Ajout de la solution PFT dans une suspension de TiO ₂	Le taux de dégradation du phénol atteint 74,3% après une irradiation de 10 h sous rayonnement visible.	[101]
Poly-1-naphtylamine) (PNA)	Bleu de méthylène	Polymérisation <i>in situ</i> d'un monomère 1-naphtylamine avec TiO ₂	Le taux de dégradation du bleu de méthylène atteint 60% sous rayonnement visible.	[100]

II.4.3 Revêtement photocatalytique et superhydrophobe

Depuis quelques décennies, les particules de TiO₂ sont employées pour leurs performances photocatalytiques élevées mais également pour leurs propriétés de superhydrophilie sous irradiation UV [96, 102, 103]. En effet, l'éventuelle possibilité qu'un revêtement puisse présenter une propriété superhydrophobe et photocatalytique est rarement mentionnée dans la littérature. Kim *et al.* [104] ont élaboré des revêtements superhydrophobes

composés de PDMS/TiO₂; par la suite, ils ont étudié l'activité photocatalytique de ce revêtement ainsi que celle des nanoparticules de TiO₂ P25 (catalyseur de référence, composé de rutile et d'anatase) avec des distributions de taille moyenne de 20 à 30 nm (Figure II.20). Le polluant étudié dans cette étude est le toluène. Il apparaît, à la vue des résultats, que les nanoparticules de TiO₂ ont entraîné la réduction de la concentration de toluène et l'évolution d'une grande quantité de CO₂ sous rayonnement ultraviolet, ce qui indique que ces revêtements présentent une activité photocatalytique significativement élevée. En revanche, le revêtement de PDMS/TiO₂P25 ne présente aucun changement de la concentration de toluène et de CO₂, ce qui révèle une suppression complète de l'activité photocatalytique de TiO₂ par le PDMS.

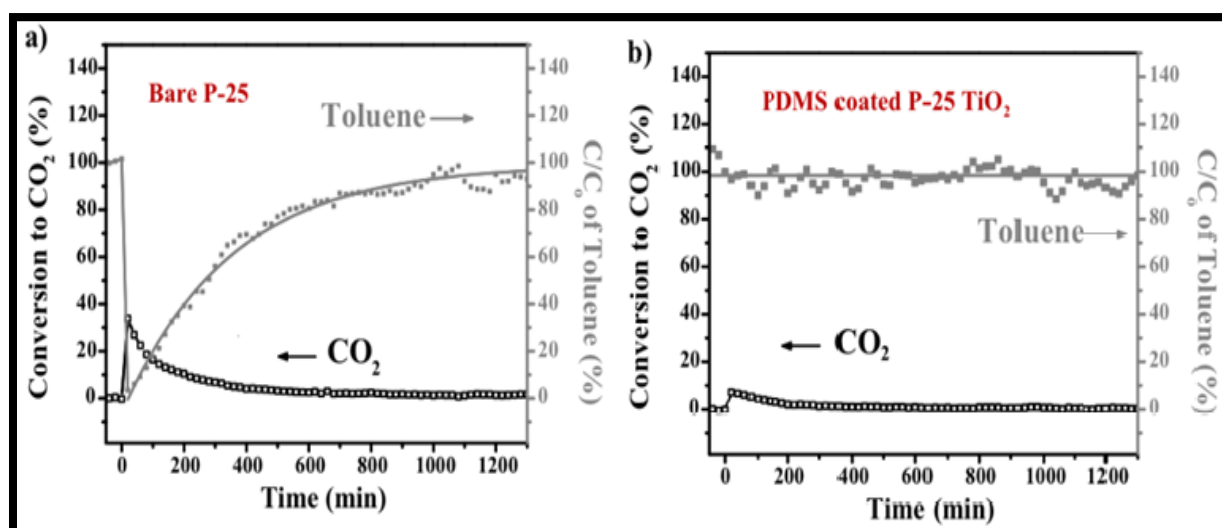


Figure II. 20 : Décomposition photocatalytique du toluène par (a) nanoparticules de TiO₂ ; (b) PDMS/TiO₂ [104].

Récemment, Colangiuli *et al.* [105] ont appliqué des revêtements à base de TiO₂ et de fluoropolymère sur des substrats de calcaire.

Le Tableau II.4 énumère les solutions expérimentales développées dans cette étude. Deux solutions expérimentales (PTD1 et PTD2) ont été obtenues en mélangeant deux quantités différentes du TiO₂ avec le fluoropolymère. La troisième solution (POL) correspond au

fluoropolymère dilué dans de l'eau désionisée. Par la suite, ces solutions ont été appliquées à des substrats de calcaire.

Tableau II. 4 : Composition massique des mélanges expérimentaux [105].

Solution	Fluoropolymère	Eau désionisée	TiO₂
PTD1	50	39	11
PTD2	50	-	50
POL	50	50	-

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique de ces revêtements, une solution de rhodamine B a été appliquée sur leur surface. Le suivi de l'activité photocatalytique des revêtements au cours de l'exposition aux rayonnements UV (Figure II.21) montre que le degré de la dégradation de la rhodamine B au cours des premières étapes du test est proportionnel à la concentration de TiO₂ utilisée.

Après 1 heure, le processus photocatalytique a conduit à une dégradation de 87% et 65% pour les échantillons couverts de PTD2 et PTD1, respectivement.

À la fin de l'essai, le degré global de dégradation était supérieur à 90% pour les deux revêtements à base de TiO₂.

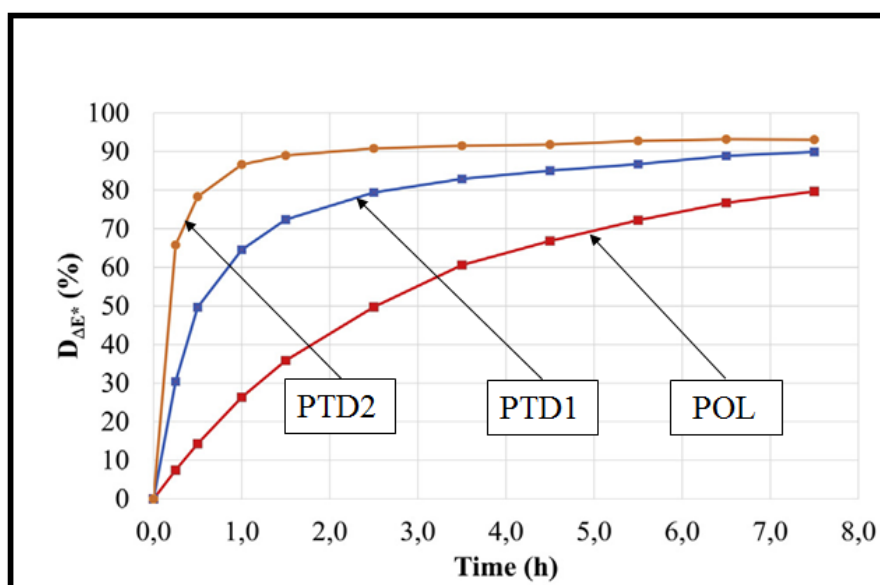


Figure II. 21 : Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B sous irradiation UV [105].

En vue d'évaluer l'hydrophobicité des revêtements, des mesures d'angle de contact statique ont été effectuées avant et après l'exposition aux rayonnements UV. Les résultats ont montré que les échantillons traités par PTD1 sont pratiquement inchangées ($AC = 98^\circ$). En revanche, une diminution significative de 102° à 60° a été remarquée pour la surface traitée avec le mélange PTD2.

Deng *et al.* [106] ont étudié l'activité photocatalytique des échantillons superhydrophobes de $TiO_2-SiO_2/PDMS$ élaboré par la méthode sol-gel. Les résultats de la variation de l'angle de contact (CA) en fonction de la température ont montré que ces revêtements perdaient leur superhydrophobicité à $300^\circ C$ et devenaient superhydrophiles à $450^\circ C$ (Figure II.22-a). Ils ont également évalué la durabilité chimique des revêtements superhydrophobes en étudiant les variations de l'angle de contact (CA) et de l'angle de glissement (SA) dans des solutions aqueuses avec des valeurs de pH différentes (Figure II.22-b). Une faible diminution des angles de contact a été observée après 100 heures pour les échantillons traités par les solutions acides ($pH=2$ et $pH=5$). En ce qui concerne l'échantillon

traité par la solution basique (pH=12), l'angle de contact diminue à 126° et l'angle de glissement augmente à 30° .

Les photographies de l'activité photocatalytique sous rayonnement UV de la poudre de TiO_2 - SiO_2 /PDMS sont présentées dans le Figure II.22-c. En effet, le processus de dégradation montre une décoloration complète de la solution du bleu de méthylène après 30 minutes d'irradiation UV. Cela est dû à l'activité photocatalytique de TiO_2 .

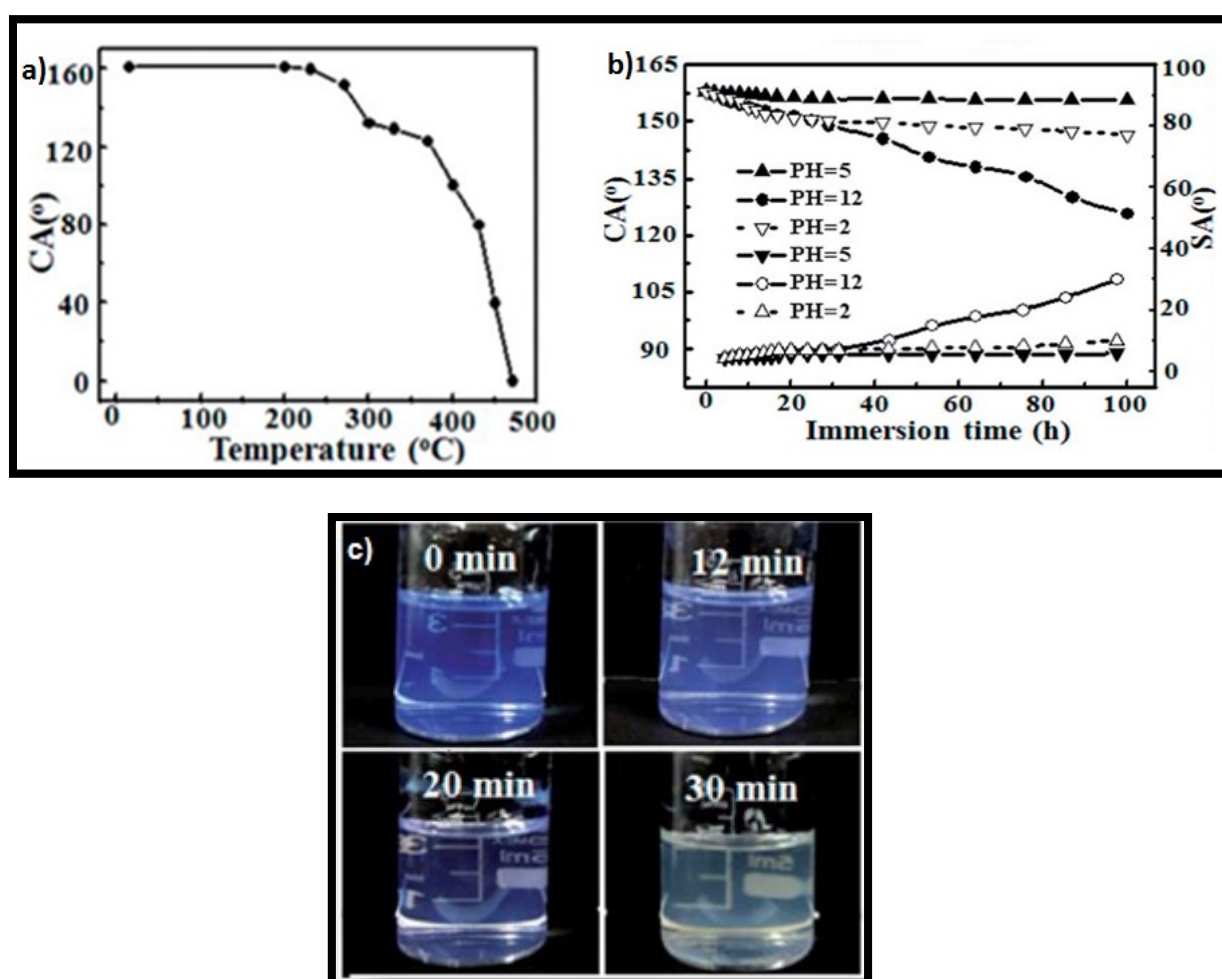


Figure II. 22 : a) Variation de l'angle de contact statique en fonction de la température. b) Variation de l'angle de contact statique et de l'angle de glissement en fonction du temps d'immersion dans des solutions aqueuses avec différentes valeurs de pH. c) Evolution de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par la poudre de TiO_2 - SiO_2 /PDMS [106].

Ju Ha *et al.* [107] ont effectué des dépôts de SiO_2 et N-TiO_2 sur des revêtements de PDMS. Ces revêtements présentent des angles de contact supérieurs à 150° . La stabilité sous rayonnement UV et visible des revêtements superhydrophobes avec différentes concentrations de N-TiO_2 (N-TiO_2 : 0, 10, 30, 40, 50, 60, 80 et 100%) a été évaluée (Figure II.23). Les résultats révèlent que les revêtements avec une couche de PDMS dominante par rapport aux N-TiO_2 présentent une stabilité plus élevée sous rayonnement UV que celle des autres échantillons. Il est à noter que lorsque le revêtement est composé en majorité de N-TiO_2 (80 et 100%), on observe une superhydrophilie. Contrairement aux résultats de stabilité sous rayonnement UV, tous les échantillons conservent leur superhydrophobicité sous irradiation par la lumière visible (Figure II.23-b). Également, la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous rayonnement UV et irradiation par la lumière visible est présentée à la Figure II.24.a-b. On remarque que la performance catalytique augmente lorsque la proportion de N-TiO_2 augmente (80 et 100%). Il est à noter que ces revêtements devenaient superhydrophiles sous rayonnement UV. Les revêtements à faible proportion de N-TiO_2 présentent une très faible activité photocatalytique.

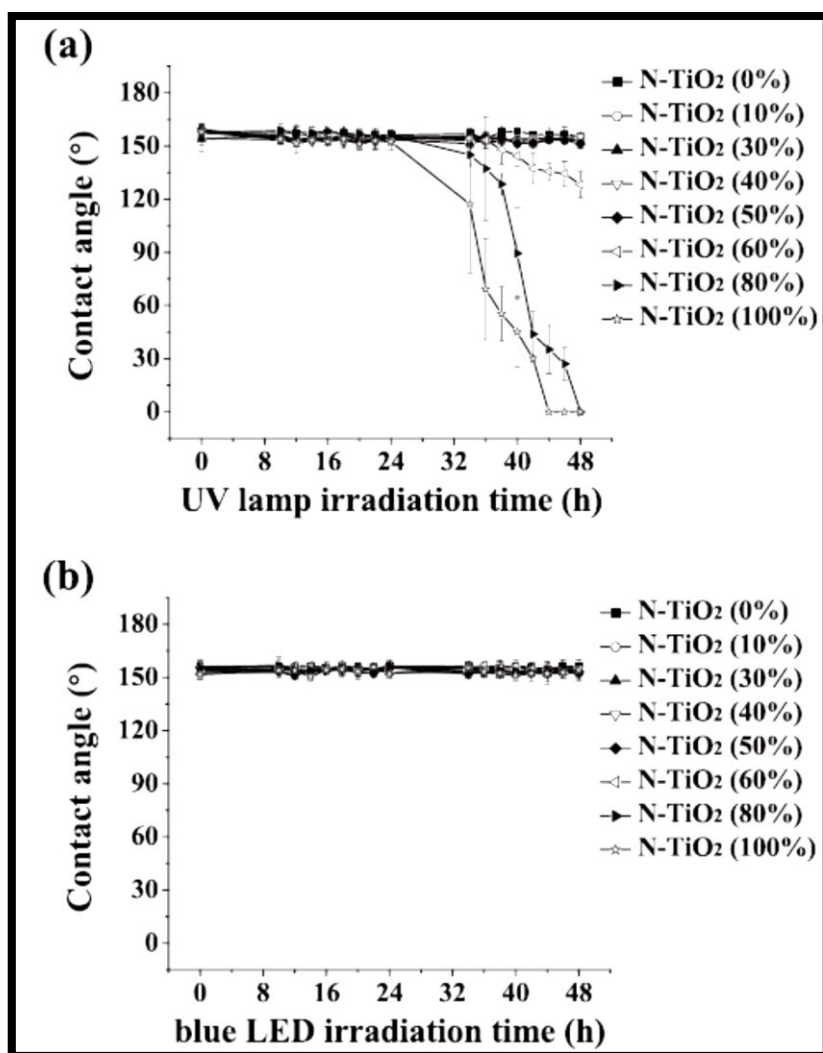


Figure II. 23 : Variation de l'angle de contact statique pour les surfaces à différentes concentration de N-TiO₂ en fonction du temps d'exposition à l'irradiation. (a) UV, (b) lumière visible [107].

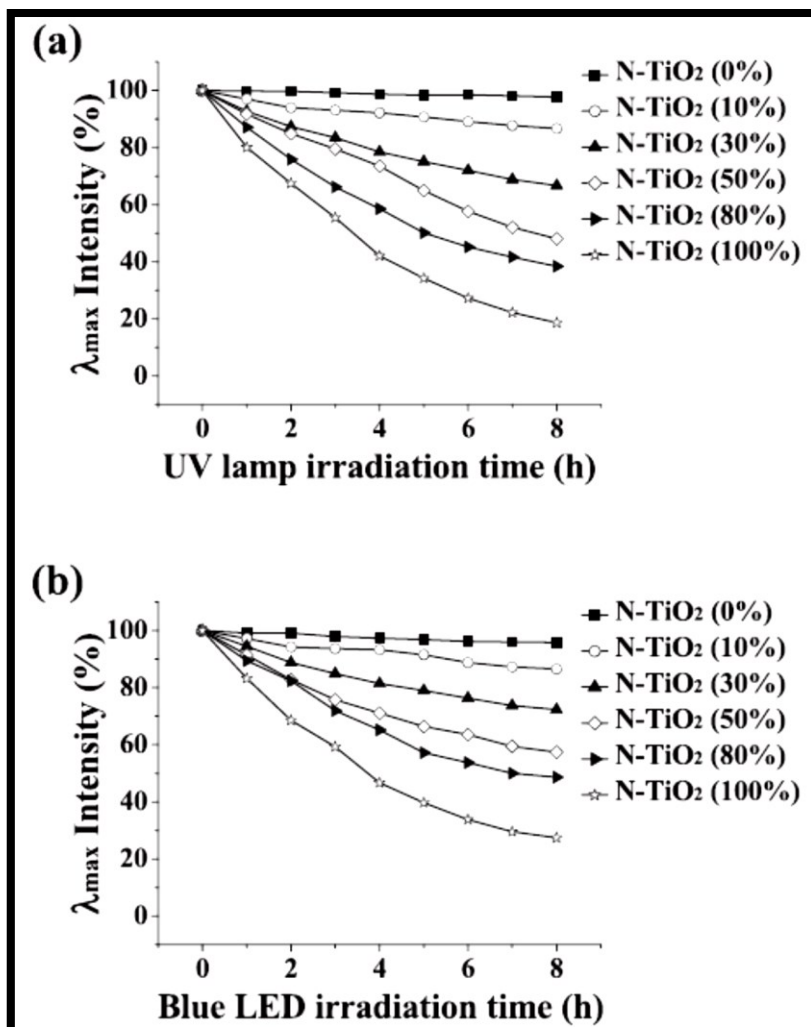


Figure II. 24 : Evolution de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des surfaces à différentes concentration de N-TiO₂ en fonction du temps d'irradiation.

(a) UV, (b) lumière visible [104].

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des études bibliographiques sur les propriétés superhydrophobes, diélectriques et photocatalytiques des revêtements ont été présentées.

Selon les écrits passés en revue, plusieurs travaux ont été publiés sur l'élaboration des revêtements superhydrophobes. La détermination de la stabilité de ces revêtements est un préalable indispensable pour pouvoir bénéficier de leurs propriétés fonctionnelles. La revue de littérature a permis de mettre en évidence la difficulté d'avoir des revêtements superhydrophobes stables. Généralement ces surfaces perdent leur superhydrophobicité après

quelques heures ou jours d'essais de vieillissement accéléré (Rayonnement UV, immersion dans des solutions de différents pH). En effet, l'application de ces essais de vieillissement accéléré sur nos revêtements superhydrophobes permettrait d'évaluer leur stabilité.

Aussi, les effets sur les propriétés diélectriques reliées aux nanoparticules et microparticules additionnées au polymère ont été discutés. Les études ont montré que l'ajout de ces nanoparticules contribue à l'augmentation de la permittivité relative, de l'hydrophobicité des surfaces, et de la conductivité électrique des composites siliconés. Ces études nous ont été principalement bénéfiques dans l'interprétation des résultats expérimentaux liés aux propriétés diélectriques (chapitre IV).

De surcroît, les travaux de recherche portant sur les propriétés photocatalytiques ont montré que le dioxyde de titane-anatase (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé dans les procédés de la photocatalyse. De ce fait, il a été retenu pour l'élaboration de nos revêtements. Toutefois, ces nanoparticules ne présentent une activité photocatalytique que sous rayonnement UV. En vue d'élargir leur champ d'application, des études ont montré que l'immobilisation des nanoparticules sur des matrices polymériques va permettre de déplacer le spectre d'absorption de TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes (décalage vers le visible).

L'étude des propriétés superhydrophobes des revêtements photocatalytiques n'est que rarement mentionnée dans les publications.

Cette bibliographie nous a permis d'établir une méthodologie: les détails sur les revêtements, l'appareillage, les méthodes d'élaboration ainsi que les méthodes de stabilité seront présentés dans le chapitre III.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente, en première partie, les différentes étapes et méthodes liées à l'élaboration des revêtements nanocomposites.

Les parties suivantes sont consacrées aux différents instruments et procédures utilisés pour l'analyse des propriétés superhydrophobes, diélectriques et photocatalytiques de ces surfaces, ainsi qu'aux méthodes reliées à l'étude de leur stabilité.

III.1 Élaboration des revêtements nanocomposites

L'élaboration des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone a été faite au sein de la Chaire industrielle sur le givrage atmosphérique des équipements des réseaux électriques (CIGELE). Pour ce faire, on a adopté des méthodes pratiques d'élaboration. Dans cette optique, les techniques de mise en œuvre utilisées sont la pulvérisation (*spray-coating*) ou le trempage-retrait (*dip-coating*).

Ainsi, on a réalisé des couches minces sur différents supports en verre hydrophile (billes et plaques de verre). Ce choix est motivé par le fait que les isolateurs en service peuvent être fabriqués avec du verre comme matériau de base [108].

Avant tout traitement, les supports utilisés, billes de verre ou plaques de verres, ont d'abord été nettoyés avec de l'acétone. Par la suite, elles ont été rincées dans de l'eau désionisée, puis séchées dans un courant d'azote afin d'éliminer résidus et poussières.

III.1.1 Choix de matériaux de base

III.1.1.1 Caoutchouc de silicone

Le matériau de base utilisé dans cette étude est le caoutchouc de silicone (CS) de type *Room Temperature Vulcanization* (RTV) provenant de Xiameter. Il s'agit d'un matériau composite élaboré à partir d'une matrice polymère de type polydiméthylsiloxane (PDMS) renforcée avec des microparticules d'alumine (Al_2O_3).

Ces matériaux sont d'un intérêt spécial pour la création de surfaces superhydrophobes grâce à leur surface d'énergie extrêmement faible. De plus, ils présentent de nombreux avantages, notamment une bonne hydrophobie, une très bonne résistance au vieillissement naturel, à la température, aux rayonnements ultraviolets, et une bonne tenue au feu sans dégagement toxique.

Grâce à son excellente hydrophobicité et sa flexibilité, le caoutchouc de silicone est largement utilisé dans l'isolation extérieure depuis une dizaine d'années (Figure III.1).



Figure III. 1 : Application du PDMS hydrophobe sur les isolateurs externes de haute tension [109].

Toutefois, le point faible de ces matériaux est leur perte d'hydrophobicité, leur sensibilité au vieillissement et la dégradation de leur surface en milieu humide. La perte d'hydrophobicité de ces polymères est influencée par trois facteurs principaux [17]:

- ✓ Les décharges électriques,
- ✓ L'adsorption des couches de pollution,
- ✓ Les rayonnements UV.

III.1.1.2 Dioxyde de titane (TiO_2)

Pour améliorer la cohésion des chaînes moléculaires et donc la tenue aux contraintes mécaniques d'un polymère et plus particulièrement du PDMS, des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) présentées sous la forme d'anatase de taille nanométrique (25 nm, Sigma-Aldrich), ont été additionnées.

L'ajout de ces nanoparticules peut améliorer certaines propriétés (diélectriques, hydrophobiques, mécaniques...) et permet ainsi d'étendre les champs d'application du

caoutchouc de silicone. Ils permettent aussi de créer la rugosité sur la surface du substrat, ce qui est un critère important pour l'élaboration des surfaces superhydrophobes.

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur à large bande (3,2 eV) et une constante diélectrique importante ($\epsilon_r = 60$). De plus, il est bien connu que le TiO_2 présente des propriétés photocatalytiques.

La présence de nanoparticules possédant des propriétés photocatalytiques dans les revêtements superhydrophobes peut procurer à ces surfaces des propriétés photocatalytiques.

III.1.2 Dispersion de nanoparticules

III.1.2.1 Tensioactifs

La difficulté majeure lors de l'élaboration des nanocomposites est la dispersion de façon homogène des nanoparticules dans tout le volume de la matrice polymérique. Pour remédier à cela, on utilise des agents tensioactifs et des solvants adéquats.

En effet, les molécules tensioactives se concentrent généralement aux interfaces et s'orientent de façon à augmenter les interactions attractives. De ce fait, une adsorption de ces tensioactifs se produit, ce qui peut provoquer une diminution de la tension superficielle. Dans cette recherche, le TRITON X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ où $n = 9 - 10$) provenant de Sigma-Aldrich a été utilisé comme tensioactif pour améliorer la dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans le caoutchouc de silicone.

III.1.2.2 Bain ultrason

La dispersion par ultrasons des nanoparticules de TiO_2 dans le caoutchouc de silicone vient compléter les procédés d'agitation mécanique et garantit des résultats constants dans la

dispersion des nanoparticules, en diminuant considérablement les agglomérations des nanoparticules et des microparticules.

Un générateur d'ultrasons génère de l'énergie électrique à haute fréquence et l'envoie aux transducteurs. Ceux-ci changent cette énergie en vibrations, ensuite la transmettent au bain. Il s'agit soit de transducteurs fixés sur la paroi extérieure de la cuve, soit de transducteurs à immersion placés à l'intérieur de la cuve. Ils sont placés de façon à permettre aux ultrasons de se répandre de façon régulière et de procéder de manière optimale à l'intérieur du bain [110].

Les ondes ultrasonores déclenchent successivement des phases de compression et de décompression complexes: c'est ce que l'on appelle la cavitation. La décompression engendre la formation de bulles microscopiques qui viennent ensuite imploser violemment au cours de la phase de compression. Cette action provoque des turbulences agissant sur les mélanges à disperser.

III.1.3 Élaboration des revêtements nanocomposites par pulvérisation

La technique d'élaboration consiste à développer un revêtement de CS/TiO₂ par pulvérisation (*spray coating*) d'un précurseur, à l'aide d'un gaz inerte (N₂) comprimé, sur un substrat (bille de verre ou plaque de verre) en utilisant un pistolet (Figure III.2). La méthode *spray coating* possède de nombreux avantages, notamment la régénération des surfaces endommagées préalablement recouvertes d'un revêtement, d'où la grande mise en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, c'est une approche pratique, peu coûteuse et efficace pour la création de revêtements nanocomposites.

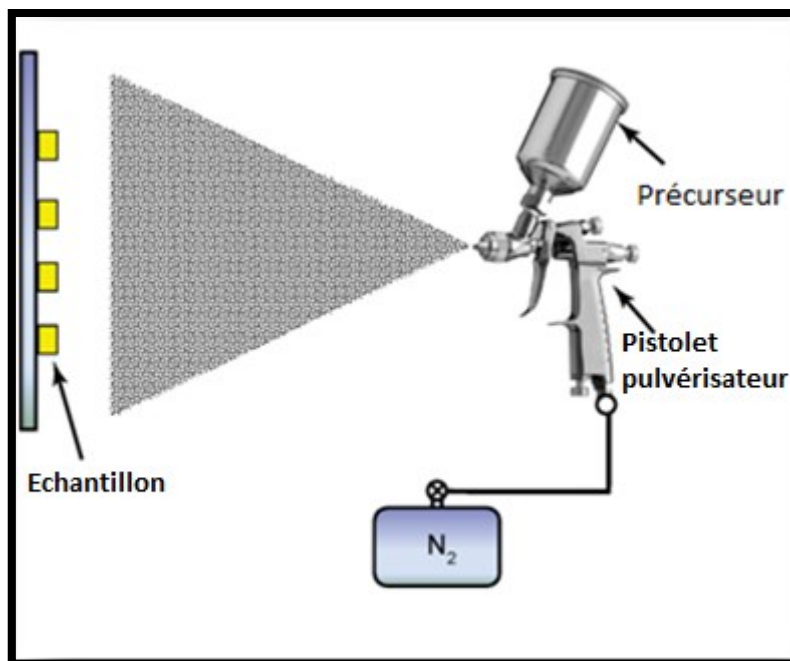


Figure III. 2 : Méthode de dépôt par pulvérisation.

III.1.4 Élaboration des revêtements nanocomposites par immersion

Cette méthode consiste à déposer le polymère en premier par pulvérisation et par la suite déposer les nanoparticules de TiO_2 par immersion (Figure III.3). Cette technique est pratique et de faible coût. De plus, elle est largement utilisée pour réaliser des revêtements sous forme de films minces sur une grande variété de substrats.

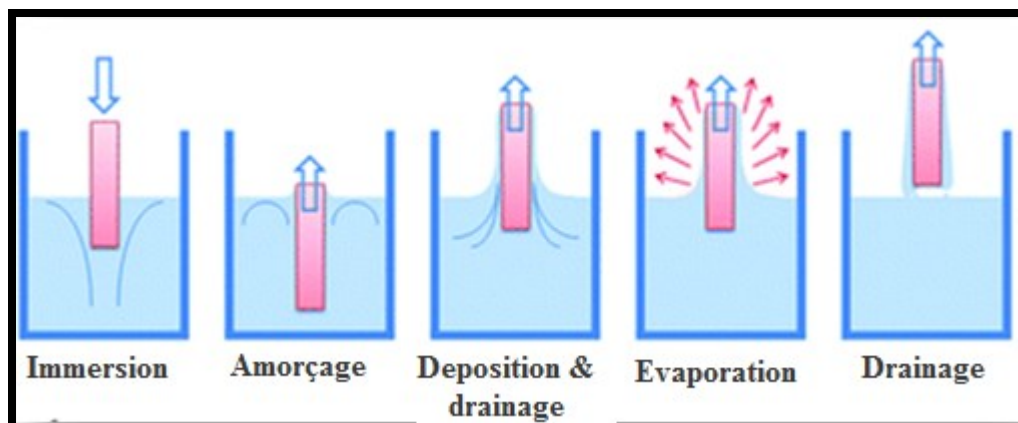


Figure III. 3 : Méthode de dépôt par immersion.

III.1.5 Elaboration des revêtements nanocomposites par la méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou un gel comme étape intermédiaire. Le principe de ce procédé consiste à former un réseau d'oxyde par hydrolyse-condensation du précurseur moléculaire. L'ensemble des réactions s'effectue en solution à température ambiante. Le passage par un état sol ou gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet l'obtention de mises en forme variées.

Le réacteur de précipitation sol-gel utilisé au Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) est un réacteur développé par Rivallin [111] et abordé dans la thèse de Azouani [112]. La Figure III.4 présente le schéma complet de ce réacteur.

Le dépôt des nanoparticules de TiO_2 sur nos substrats est assuré par un système constitué de tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) (provenant de Acros Organics) avec de l'eau et de l'isopropanol, en utilisant un réacteur sol-gel à micro-mélange rapide. Le transfert de ces solutions se fait à l'aide de deux seringues dans les réservoirs à double paroi (1) et (2); ces derniers sont maintenus à la température programmée à l'aide d'un cryostat, qui utilise l'eau comme liquide caloporteur. Les conditions expérimentales sont résumées au tableau III.1.

Tableau III. 1: Conditions expérimentales.

Concentration de TTIP (M)	Concentration de H₂O (M)	Pression d'injection (bar)
0,146	0,227	0,5 à 7,5

Le support est introduit dans le réacteur thermostaté (8); par la suite, l'alimentation de ce réacteur est assurée par une ouverture rapide et simultanée de quatre électrovannes (3-6). Au moyen d'une pression d'azote variant de 0,5 à 7,5 bars, les solutions contenues dans les réservoirs sont poussées à travers le mélangeur en T (7). Ce dernier est en verre à double paroi cylindrique d'un diamètre interne de 55 mm, d'un volume total de 250 ml, et d'un volume réactionnel de 100 mL.

À l'aide de ce dispositif, on a pu obtenir une solution dans un état de mélange avancé et reproductible dans l'enceinte du réacteur. Cette solution est maintenue à température constante de 20 °C.

Le réacteur (8) est muni d'un agitateur doté de trois pales. Sa position légèrement excentrée évite la formation de vortex et permet donc d'homogénéiser la solution.

Après 25 minutes de contact de support avec la solution, le support est séché dans l'étuve à 80 °C, puis traité thermiquement à 300 °C dans un four électrique Carbolite (BHRF7/45B).

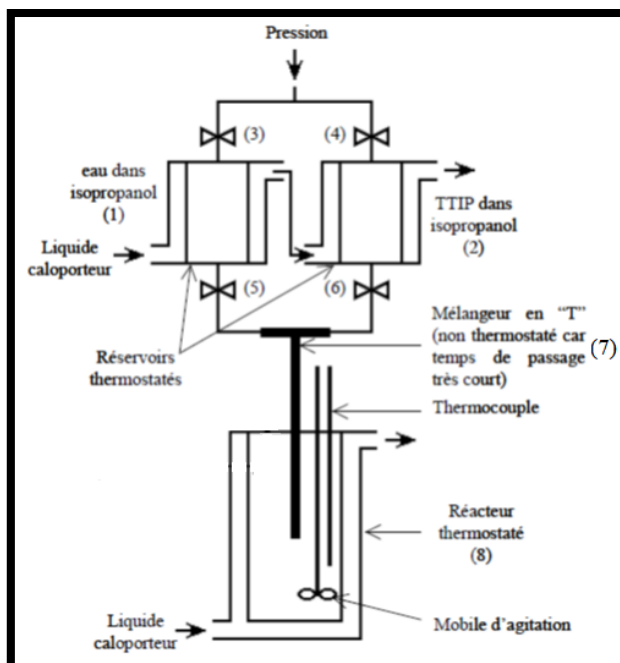


Figure III. 4 : Réacteur de précipitation sol-gel [112].

III.2 Mesure de la mouillabilité des revêtements

III.2.1 Goniomètre

III.2.1.1 Mesure de l'angle de contact statique

Tout au long de cette recherche, on a caractérisé la mouillabilité des surfaces à l'aide d'un goniomètre Kruss DSA.

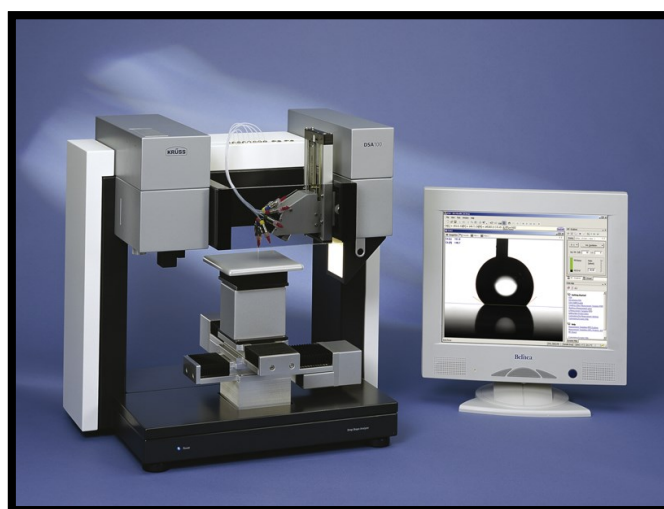


Figure III. 5: Goniomètre Kruss DSA.

Tel que représenté à la Figure III.5, le goniomètre est un instrument contrôlé par ordinateur et servant à mesurer les angles de contact. Il est composé d'un système d'éclairage, d'un plateau de taille de 10 cm×10cm sur lequel est fixé l'échantillon, d'une caméra vidéo enregistrant l'image de la goutte, et d'un sélectionneur de liquide relié à trois seringues motorisées permettant de déposer des gouttes de liquide. Le logiciel *Drope Shape Analysis* permet d'acquérir et de traiter des séquences vidéo et des images.

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant de commencer les expériences: la netteté de l'image, l'agrandissement, le temps d'attente pour que la goutte se stabilise (20 à 45 secondes) et le volume de la goutte (4 μ L). Pour des raisons de précision de mesure et de netteté, la goutte doit être déposée plus près de la caméra et sur le côté de la surface le plus proche de l'objectif. Le contour de la goutte peut être décrit mathématiquement en adaptant l'équation de Young-Laplace vue précédemment (Chapitre II). L'angle de contact est donné à partir de la tangente au point triple solide-liquide-vapeur. De plus, cette méthode possède une correction mathématique intégrée.

Les échantillons considérés comme pertinents ont été mesurés. Il y a eu minimalement cinq mesures effectuées par échantillon et c'est leur moyenne qui a été notée.

III.2.1.2 Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact

Un angle de contact élevé n'est pas le seul critère permettant de qualifier une surface de superhydrophobe. Un deuxième critère indispensable, c'est la valeur de l'hystérésis de l'angle de contact (HAC). Cette mesure permet d'estimer aussi l'homogénéité de la surface de l'échantillon. On mesure l'hystérésis de l'angle de contact en faisant déplacer une goutte sur une surface plane à l'aide d'une aiguille (Figure III.6). Toutefois, il est nécessaire de suivre quelques instructions. En effet, l'aiguille doit toucher délicatement la surface de la goutte et ne

doit pas la déformer avant de la mettre en mouvement. Le volume de la goutte ne doit pas être modifié car cela pourrait changer la surface de contact entre la goutte et le substrat et ainsi modifier les mesures. Il est préférable de faire bouger la surface plutôt que l'aiguille. Cette dernière est motorisée et son mouvement est effectué par petits pas, alors que la surface se déplace à l'aide d'une vis infinie manuelle.

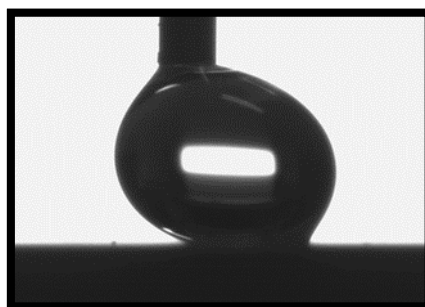


Figure III. 6: Mesure de l'hystérésis de l'angle de contact.

III.3 Étude de la stabilité des revêtements superhydrophobes

Afin d'évaluer la durabilité des revêtements superhydrophobes, on a étudié la stabilité des couches élaborées. Pour ce faire, on a eu recours à plusieurs tests de stabilité.

III.3.1 Stabilité mécanique: test d'adhésion

Ce test consiste à effectuer une traction uniaxiale, perpendiculaire au plan de l'interface revêtement-substrat, sur une éprouvette se présentant sous la forme d'une structure stratifiée de type substrat/revêtement/joint de colle [113] (Figure III.7).

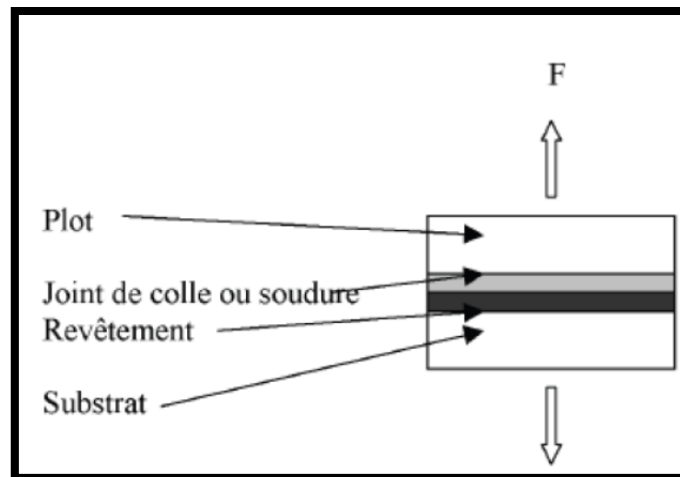


Figure III. 7 : Principe du test d'adhésion.

Ce test, dont l'utilisation est très commune, comporte plusieurs variantes qui tendent à modifier la géométrie de l'aire de contact ou la façon d'appliquer la force [114]. Dans ces conditions, l'interface est sollicitée en traction et sa ténacité est évaluée par la contrainte critique responsable de la rupture.

III.3.2 Stabilité en milieu aqueux

Étant donné que le processus de vieillissement dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes, il est indispensable d'avoir recours à des essais de vieillissement accéléré. De plus, il faut savoir que le choix de l'essai de vieillissement est crucial, car il conditionne la pertinence des résultats de l'étude. Afin que l'essai soit le plus représentatif possible de la réalité, il est primordial d'accélérer les mécanismes de dégradation, et de reproduire les mêmes mécanismes que ceux qui auraient eu lieu dans les conditions réelles d'utilisation.

Il existe de nombreux facteurs d'accélération, et le plus utilisé est le vieillissement accéléré par immersion dans des solutions aqueuses à différents pH et à différentes conductivités.

III.3.3 Stabilité au rayonnement UV et à la condensation

L'enceinte de vieillissement accéléré aux ultra-violets (QUV) reproduit les dommages causés par la partie UV de lumière solaire, la pluie et la rosée. En effet, la lumière ultraviolette (UV) a été reconnue comme étant responsable de la plupart des dommages de revêtements. Par conséquent, l'enceinte QUV est utilisée pour simuler les conditions extérieures nuisibles dans un environnement de laboratoire contrôlé. En quelques jours ou semaines, la chambre d'essai UV peut reproduire les dommages qui surviennent après des mois ou des années à l'extérieur. Pour simuler un vieillissement naturel, l'enceinte QUV (Figure III.8) expose les matériaux à des cycles alternés de lumière UV et d'humidité à des températures élevées contrôlées. Après chaque cycle d'essai, l'angle de contact statique a été mesuré. La partie UV du spectre solaire est simulée en utilisant des lampes UV fluorescentes. L'enceinte simule la rosée et la pluie avec de l'humidité par condensation ou des pulvérisateurs d'eau.



Figure III. 8: L'enceinte de vieillissement accéléré aux UV.

III.4 Analyse des échantillons

III.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Pour avoir un aperçu sur la morphologie de surface et aussi la composition atomique de nos échantillons, nous avons réalisé leurs micrographies électroniques. La microscopie électronique à balayage (Hitachi S-4700 Field Emission Scanning Electron Microscope) (Figure III.9) a été utilisée pour cette étude. C'est une technique capable de produire des images en haute résolution en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Avant chaque mesure, les échantillons à faible conductivité de surface ont été recouverts d'un très mince film de carbone pour diminuer l'accumulation de charge pendant le balayage.



Figure III. 9 : Microscope électronique à balayage.

III.4.2 Profilomètre

L'analyse de la rugosité de nos revêtements a été effectuée en utilisant un profilomètre confocal CHR 150-L (Figure III.10), muni d'un crayon optique dont les caractéristiques techniques sont présentées dans le Tableau III.2. Ce profilomètre possède aussi un capteur à

distance qui mesure l'altitude Z d'un seul point (X,Y) de la surface à la fois. La résolution est de quelques micromètres dans le plan horizontal et nanométrique dans la lecture de l'altitude.

Tableau III. 2 : Spécification du crayon optique.

Crayon	Plage de mesure	Résolution axiale	Précision axiale	Pente maximale mesurable	Résolution latérale
OP350	280 μm	16 μm	0,04 μm	27°	1,8 μm

Ce capteur focalise les différentes longueurs d'ondes de la lumière à différentes profondeurs. La lumière reçue en retour est analysée par un spectromètre, l'altitude étant mesurée par analyse de la couleur. Cet appareil n'endommage pas les revêtements et permet l'analyse des résultats grâce à un logiciel *MountainsMapTopography XT 5.1*.

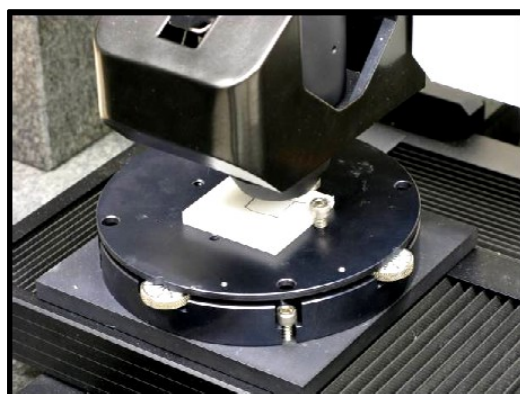


Figure III. 10 : Profilomètre optique.

III.4.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

La caractérisation chimique des revêtements élaborés a été effectuée à l'aide de spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) (fabriqué par Staib Instruments

GmbH (Allemagne) et Plasmionique (Québec, Canada)) (Figure III.11). Cette technique consiste à irradier par des photons mono-énergétiques un échantillon dont les atomes sont ionisés et d'étudier la distribution en énergie cinétique des électrons émis. Ce phénomène de photoémission permet de remonter aux propriétés du matériau et à l'environnement chimique des différents atomes considérés.

Les paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres XPS sont présentés dans le Tableau III.3.

Le logiciel *CasaXPS* a été utilisé pour analyser et interpréter les spectres acquis par XPS.

Tableau III. 3 : Paramètre d'acquisition des spectres XPS.

	Energie initiale	Energie finale	Intervalle	Temps de séjour	Puissance du faisceau
Aperçu général	1300 eV	0 eV	1 eV	100 ms	150 watts
Haute résolution	Faible		0,1 eV	300 ms	300 watts

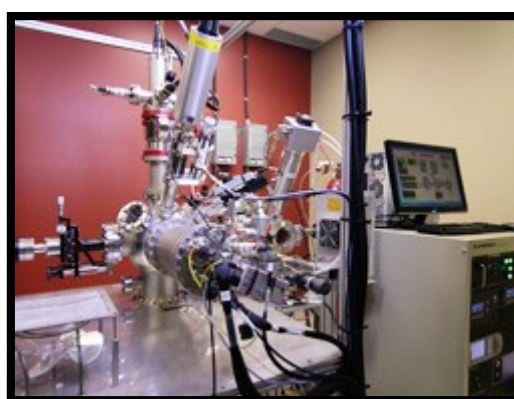


Figure III. 11: Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

III.4.4 Mesure de la constante diélectrique des revêtements nanocomposites

Les propriétés diélectriques des nanocomposites ont été déterminées en utilisant un analyseur d'impédance. L'Agilent 4294A (Figure III.11) est un appareil qui permet de mesurer différentes valeurs caractérisant des systèmes électriques tels que l'impédance, la phase entre

courant et tension, la capacité, la résistance et l'inductance d'un dipôle ou quadripôle avec plusieurs modèles de représentation, cela sur une bande de fréquence allant de 40Hz à 110 MHz.

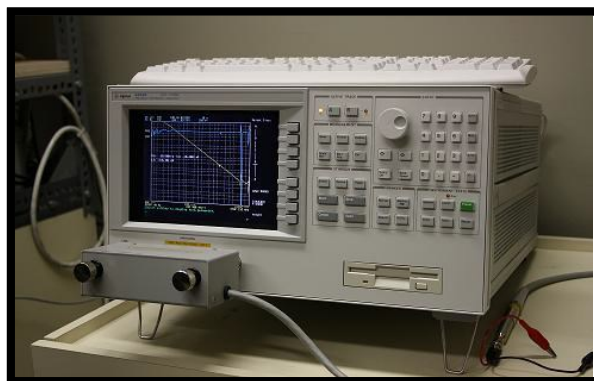


Figure III. 12 : Analyseur d'impédance Agilent 4294A.

Un port GPIB (*General Purpose Interface Bus*) assure le contrôle de l'analyseur et le transfert des mesures vers l'ordinateur. Une fois la mesure de l'impédance du matériau en fonction de la fréquence déterminée, les différentes propriétés diélectriques ont été calculées. L'appareil a été contrôlé par un programme *Labview*. Les différents paramètres sont compilés directement sous forme de fichier Excel.

III.5 Evaluation de l'activité photocatalytique de CS/TiO₂

L'activité photocatalytique des revêtements nanocomposites a été faite au sein du Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) à Paris 13 et au Laboratoire de chimie de l'UQAM.

- LSPM à Paris 13: Les tests photocatalytiques ont été réalisés sur la dégradation d'un polluant modèle qui fait partie des composés organiques volatils (l'éthylène) sous rayonnement UV.
- Département de chimie de l'UQAM: Les performances photocatalytiques ont été évaluées pour la dégradation d'un colorant organique en solution (la rhodamine B), sous rayonnements UV et visible.

III.5.1 Réacteur photocatalytique (LSPM)

Le réacteur photocatalytique utilisé dans cette thèse est du type multilampes. Ce réacteur se compose de 6 lampes UV avec une intensité maximale correspondant à une longueur d'onde de 362 ± 1 nm (3,44 eV); ces lampes sont de longueur et de puissance identique (29 cm, 8 watts). Elles sont placées en périphérie du réacteur comme le montre la Figure III.12.

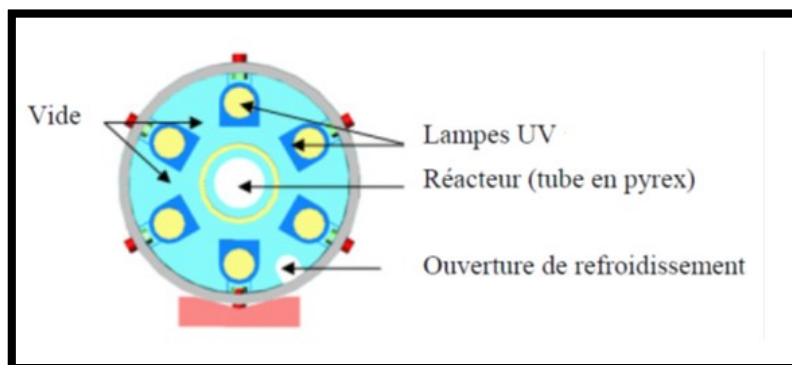


Figure III. 13 : Coupe transversale du réacteur photocatalytique [112].

Au milieu du réacteur, on glisse un tube d'une longueur pouvant aller jusqu'à 35 cm et dont le diamètre varie entre 6 et 10 mm. Il est à noter que les tubes utilisés sont en pyrex: ce

matériau a été spécifiquement sélectionné en raison de sa transparence dans la gamme d'émission des lampes.

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques est constitué de trois parties (Figure III.13) [112]:

- (I) La première partie concerne la préparation du mélange gazeux: air, éthylène (polluant), H_2O .
- (II) La deuxième partie est constituée du réacteur photocatalytique présenté ci-dessus (Figure III.12).
- (III) La troisième partie est constituée d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse, dédié à l'analyse des résultats.

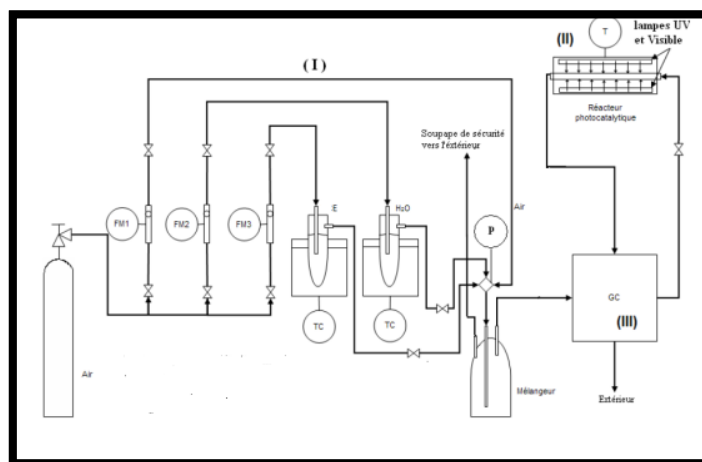


Figure III. 14 : Installation pour les tests photocatalytiques (LSPM-Paris 13) [112].

Une bouteille d'air est utilisée pour préparer le mélange gazeux composé d'air, de vapeur d'eau et de vapeur d'éthylène. Trois lignes contrôlées par des débitmètres massiques (Brooks FM1, FM2, FM3) assurent la distribution de cette alimentation. Le débitmètre FM1 contrôle le débit de l'air qui alimente directement le mélangeur ($V=1L$), les débitmètres FM2 et FM3 quant à eux règlent respectivement les débits d'alimentation en air saturé en H_2O et en éthylène. Grâce

à un cryostat, ces deux lignes sont thermostatées à une température égale à 20°C. Le mélange des trois lignes d'alimentation se fait dans le mélangeur (volume tampon): ce dernier est équipé d'une soupape de sécurité et d'un jeu de vannes, permettant d'assurer la sécurité de l'installation en cas d'une éventuelle surpression détectée par le manomètre (P). Le mélangeur permet d'avoir un mélange homogène réalisé à partir des trois entrées d'alimentation, il évite la fluctuation de la concentration du polluant à l'entrée du réacteur. Pour mesurer la concentration de l'éthylène dans le mélange, une chromatographie en phase gazeuse (Varian CP-3800) est effectuée. L'appareil est doté de deux boucles d'injection qui assurent l'analyse continue de la concentration à l'entrée (C_e) et à la sortie du réacteur (C_s). La colonne de séparation est de type capillaire (Varian CP-sil 8CB.CP768). Ensuite, le mélange passe dans le tube en pyrex situé au centre du réacteur, et contenant le revêtement. La sortie du réacteur et la deuxième boucle d'injection sont connectées ensemble pour effectuer l'analyse de la concentration du polluant (C_s) en sortie du réacteur. Ces mesures permettent l'évaluation du taux de conversion η_{conv} (%) défini par l'Équation III.1.

$$\eta_{\text{conv}} = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100 \% \quad \text{Équation III.1}$$

L'enceinte du réacteur est refroidie par un courant d'air comprimé, et sa température ne dépasse pas 32°C pendant le fonctionnement, grâce à un thermocouple (T).

III.5.2 Protocole expérimental (Département de chimie à l'UQAM)

Cette analyse permet de déterminer l'activité photocatalytique des revêtements nanocomposites élaborés. La méthode utilisée pour cette analyse est simple. Dans un bécher de 200 mL, nous ajoutons 50 mL de rhodamine B (10^{-5} M) à l'échantillon à analyser. Par la suite,

nous appliquons la lumière ultra-violette ou visible sur la suspension à différentes durées (Figure III.14).

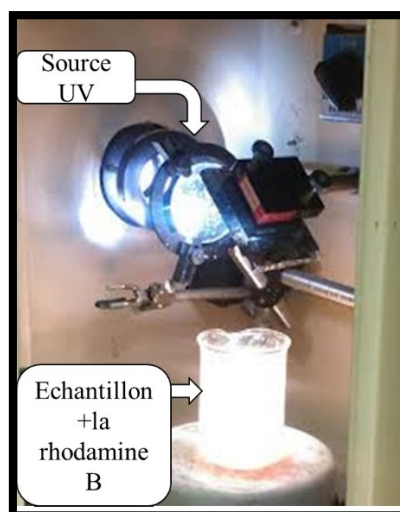


Figure III. 15: Montage expérimental destiné à la photocatalyse de la rhodamine B (UQAM).

Un prélèvement de 1 mL est effectué aux temps notés t_x , x représentant la durée d'irradiation en minutes.

Dans le cas des revêtements instables, les prélèvements sont ensuite centrifugés pendant 60 minutes pour éliminer le photocatalyseur. Les spectres d'absorption sont alors enregistrés par spectroscopie UV-visible sur la gamme de longueurs d'onde de 400 à 650 nm.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS SUPERHYDROPHOBES ET DIÉLECTRIQUES

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS SUPERHYDROPHOBES ET DIÉLECTRIQUES

IV.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux sections: la première section concerne essentiellement l'élaboration des revêtements superhydrophobes par une méthode simple et efficace, puis l'étude de leur stabilité vis-à-vis des milieux aqueux, du rayonnement UV, ainsi que l'étude de leur stabilité mécanique.

En effet, il est nécessaire d'effectuer certaines expériences en vue de mieux comprendre les paramètres et facteurs permettant d'obtenir des revêtements superhydrophobes. Par conséquent, on se focalisera sur l'étude des paramètres suivants: la concentration optimale des nanoparticules de dioxyde de titane incorporées dans le polymère; la distance et le temps de pulvérisation optimaux; la dispersion et la distribution des nanoparticules; et l'optimisation du nombre de couches superhydrophobes.

D'autre part, la mouillabilité des différents revêtements aura été étudiée en procédant à des mesures d'angle de contact statique et d'hystérésis d'angle de contact.

Après l'obtention des surfaces superhydrophobes, des tests de stabilité ont été effectués sur les revêtements élaborés. Aussi, ces échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB) et au profilomètre afin d'analyser la structure de leur surface.

La deuxième section vise l'amélioration des propriétés du caoutchouc de silicone (CS) par incorporation des particules de TiO_2 . L'ajout de ces particules contribue à l'augmentation de la permittivité relative des composites siliconés.

Afin de mieux comprendre le comportement diélectrique de ces matériaux, des expériences ont été réalisées pour mesurer leur permittivité diélectrique, en utilisant un analyseur d'impédance. L'influence de la concentration en charge (jusqu'à 10% en poids de TiO_2) sur le comportement diélectrique du composite a été discutée.

IV.2 Propriétés superhydrophobes

IV.2.1 Choix de la distance de pulvérisation

Une utilisation efficace du pistolet à jet est requise pour atteindre le niveau de qualité souhaité des dépôts. En effet, on a remarqué que lorsque la distance est trop grande, les gouttelettes de revêtement ne parviennent souvent pas à atteindre le substrat, et par conséquent, on obtient une faible accumulation du revêtement et une mauvaise qualité du dépôt. Aussi, une courte distance de pulvérisation entraîne des coulures du revêtement et une perte de rugosité. Par ailleurs, une distance optimale de pulvérisation est un facteur important puisqu'il a une influence sur les propriétés des revêtements [115].

Dans le but de déterminer cette distance, on a placé les lames de verre (4.5 cm x 2.5cm) verticalement à trois distances différentes du pulvérisateur (Étapes d'élaboration des revêtements par pulvérisation en annexe 1), à savoir: 15 cm, 20 cm et 25 cm. La Figure IV.1 représente l'évolution des angles de contact statique (AC) et des hystérésis de l'angle de contact (HAC)

en fonction de la distance de pulvérisation. Ces mesures nous permettront de déterminer la distance de pulvérisation optimale.

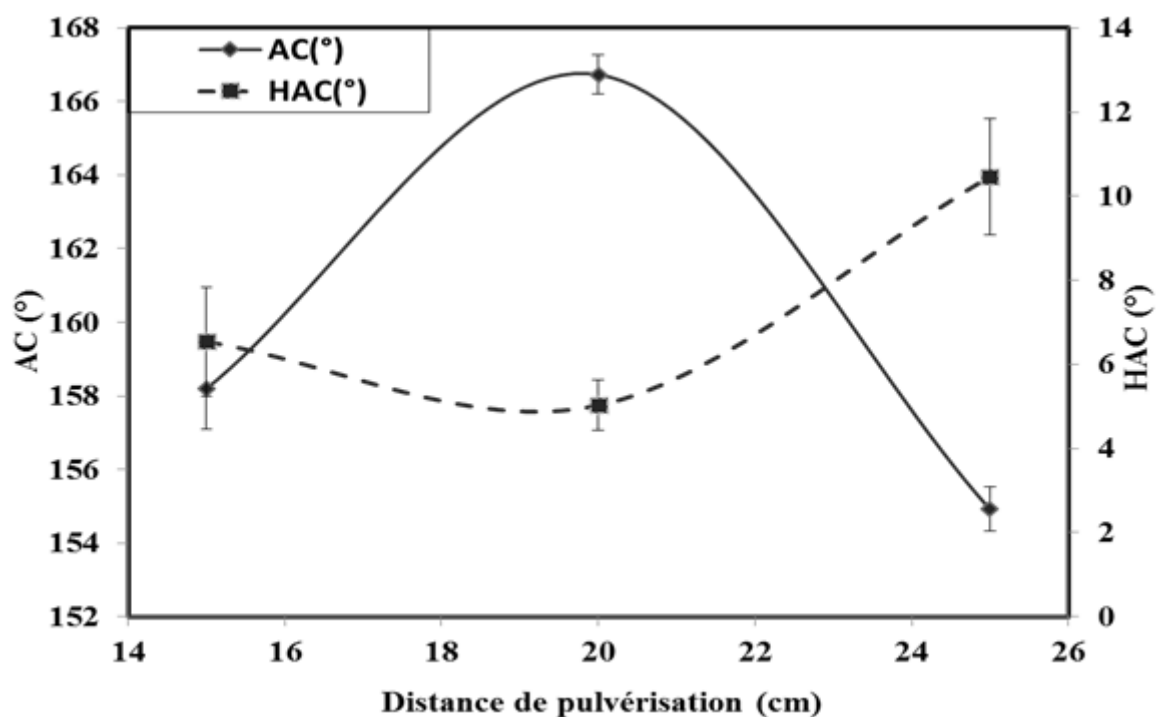


Figure IV. 1 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact pour différentes distances de pulvérisation.

D'après les résultats obtenus, on note que le meilleur angle de contact statique (AC) et hystérésis de l'angle de contact (HAC) a été obtenue pour une distance de 20 cm ($AC=166^{\circ}\pm 1^{\circ}$; $HAC=5,03^{\circ}\pm 1^{\circ}$). De ce fait, cette distance sera choisie pour toutes les expériences qui suivent.

IV.2.2 Effet du temps de pulvérisation

L'optimisation de la durée de pulvérisation est un paramètre primordial pour une application correcte et cohérente des revêtements. Il est à noter qu'une durée de pulvérisation

longue se traduit souvent par des coulures, tandis qu'une courte pulvérisation entraîne une mauvaise couverture ou une faible accumulation du revêtement [115].

Afin de savoir si cette durée a une influence sur la génération des surfaces superhydrophobes, différents temps de pulvérisation ont été mis à l'essai. La Figure IV.2 donne un aperçu de l'évolution de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction du temps de pulvérisation.

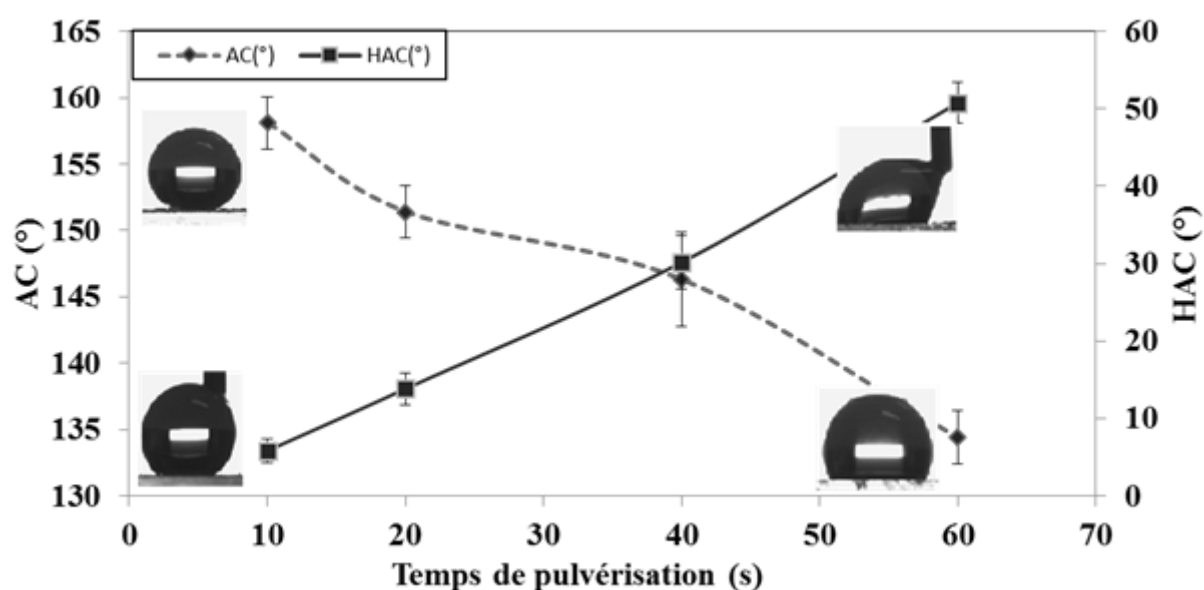


Figure IV. 2 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact pour différentes durées de pulvérisation.

Les valeurs de l'angle de contact statique diminuent au fur et à mesure que le temps de pulvérisation augmente, alors que l'hystérésis de l'angle de contact croît. En effet, l'augmentation du temps de pulvérisation peut réduire la rugosité, ce qui engendre par conséquent une perte de la superhydrophobicité. Les meilleurs angles de contact et hystérésis d'angle de contact ont été obtenus pour un temps de pulvérisation de 10 secondes ($AC=158,1^{\circ}\pm 2^{\circ}$; $HAC=5,81^{\circ}\pm 2^{\circ}$). Ainsi, cette durée sera choisie pour toutes les expériences qui suivent.

IV.2.3 Influence de la concentration de TiO₂

L'ajout des nanoparticules de TiO₂ au caoutchouc de silicone (CS) peut améliorer certaines propriétés (thermiques, mécaniques, photocatalytiques, permittivité, semi-conductivité...) et permet ainsi d'étendre leur champ d'application [17]. Ils assurent aussi la création de la rugosité sur la surface du substrat, ce qui est un critère important pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes.

La Figure IV.3 montre les mesures de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la concentration des particules de TiO₂.

Une augmentation de la concentration de TiO₂ engendre un accroissement des valeurs de l'angle de contact statique. Comme on peut le remarquer sur la Figure IV.3, on voit que l'angle de contact statique est presque constant au-dessus de 10,5 % wt de TiO₂. Par contre, l'augmentation de la concentration du TiO₂ conduit à une diminution de l'hystérésis de l'angle de contact.

Selon les données de la figure IV.3, l'angle de contact statique augmente de $130^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (0% wt de TiO₂) à $160^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (21,5% wt de TiO₂), alors que l'hystérésis de l'angle de contact diminue de $26^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (0% wt de TiO₂) à $4,5^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ (21,5% wt de TiO₂). Ainsi, pour 21,5 % wt et 10,5 % wt de TiO₂, les gouttes d'eau roulent sur la surface. Les revêtements à 10,5 %wt de TiO₂ ont été retenus pour cette étude car ils présentent une meilleure stabilité lors du dépôt multicouche comparativement aux revêtements à 21,5 %wt. À concentration plus élevée, les nanoparticules ont plus tendance à se détacher de la surface.

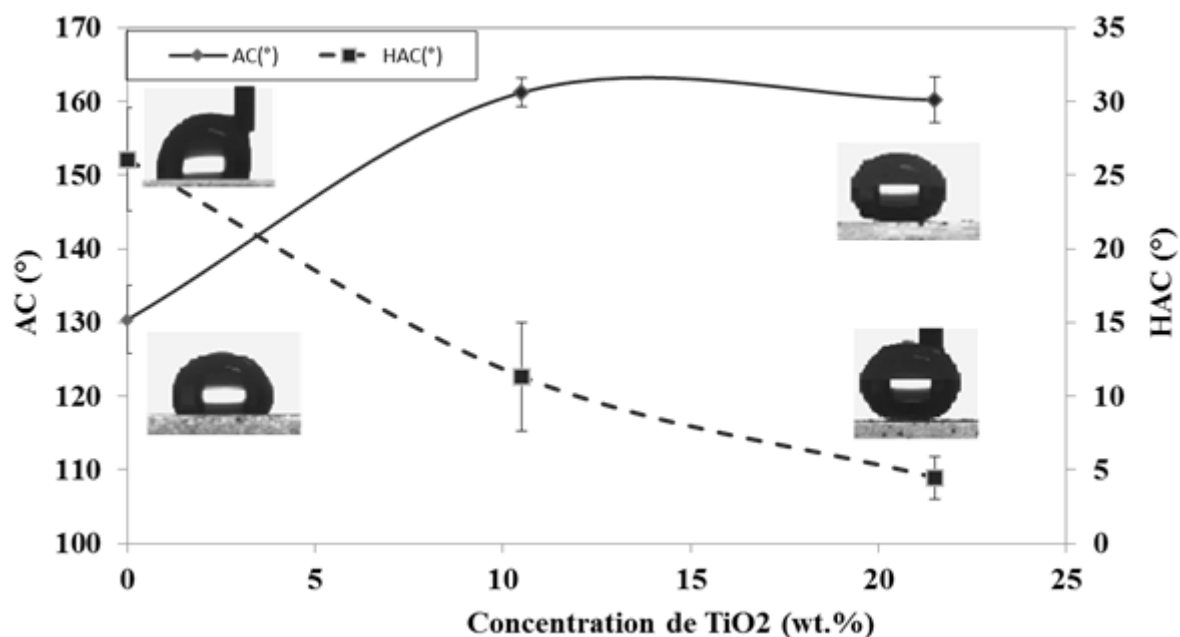


Figure IV. 3 : Variation de l'angle de contact statique et de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la concentration des nanoparticules de TiO₂.

D'après ce que l'on a mentionné dans l'étude bibliographique [116], une amélioration de l'hydrophobicité peut être obtenue en optimisant la rugosité nano-microstructurée.

Dans le même ordre d'idée, le fait d'augmenter la concentration de TiO₂ engendre une augmentation de la rugosité nanostructurée de la surface, ce qui se traduit par une augmentation de la superhydrophobicité.

IV.2.4 Dispersion des nanoparticules dans le polymère

Le niveau d'agglomération des renforts dans l'échantillon reflète la qualité de la dispersion. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une distribution homogène et reproductible des nano-charges. Dans un même ordre d'idée, une mauvaise dispersion engendre une

augmentation des agrégats, créant des défauts menant à la détérioration des propriétés des matériaux.

Plusieurs articles ont été publiés sur l'élaboration des films de TiO_2 [117-119]. Dans la plupart de ces études, l'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) était utilisé comme solvant. Castillo *et al.* [120] ont effectué un greffage du dioxyde de titane sur la silice en utilisant le tétra-isopropoxyde de titane dans l'isopropanol, ce qui a permis une bonne dispersion et l'obtention d'une monocouche de TiO_2 uniforme. De même, Tseng *et al.* [121] ont obtenu une bonne dispersion des nanoparticules de BaTiO_3 en utilisant l'isopropanol. En nous basant sur ces travaux, nous avons utilisé l'isopropanol comme solvant.

La Figure IV.4 (a-b) montre un revêtement nanocomposite constitué de caoutchouc de silicone chargé avec un taux de 10 % en poids de particules de TiO_2 (taille 25 nm) sans l'isopropanol. Dans ce cas, on peut observer une mauvaise dispersion des nanoparticules (l'hexane est le solvant utilisé pour ce test).

La Figure IV.4 (c-d) montre une dispersion et une distribution homogènes des particules de titane dans ce même nanocomposite préparé en présence de l'isopropanol. L'amélioration de la dispersion des nanoparticules est due à la présence de l'isopropanol.

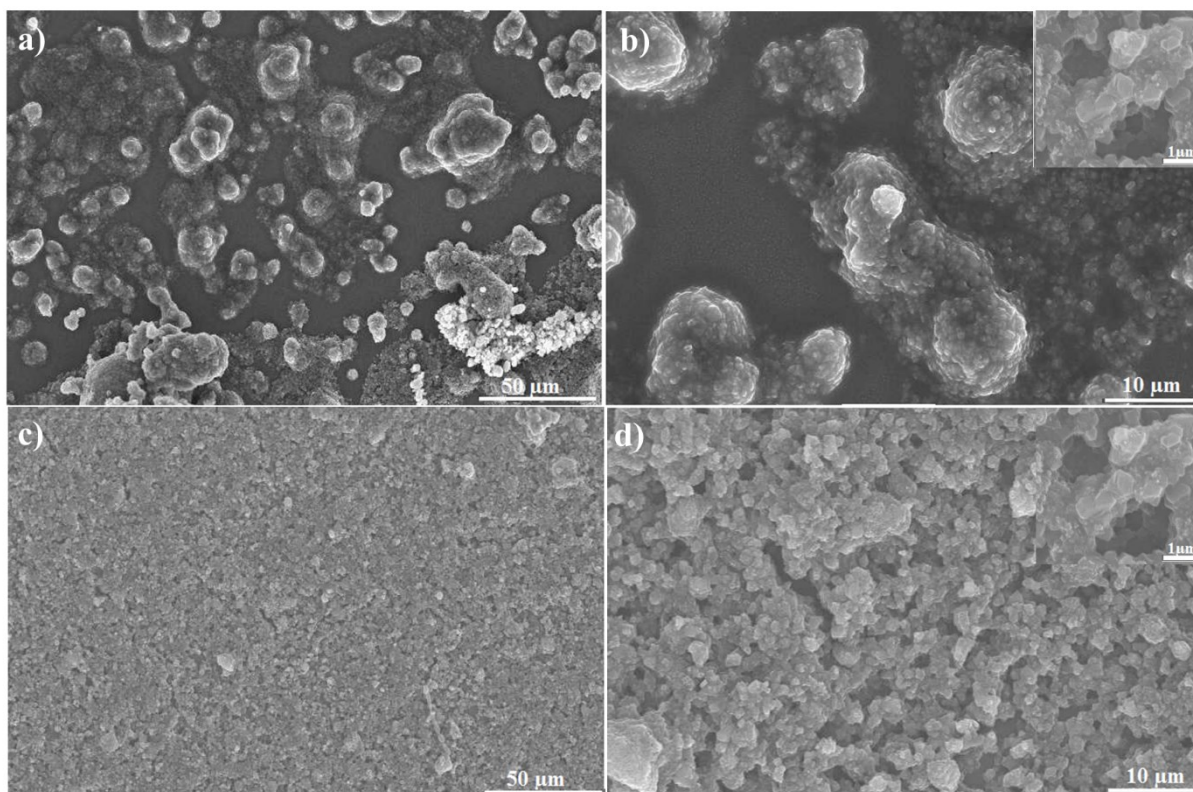


Figure IV. 4 : Dispersion des nanoparticules dans la matrice de caoutchouc de silicone/TiO₂.
(a-b) : sans l'isopropanol ; (c-d) : avec l'isopropanol.

IV.2.5 Morphologie des revêtements monocouches et multicouches superhydrophobes

Dans un souci constant d'amélioration de la durabilité des revêtements superhydrophobes, nous avons élaboré des revêtements superhydrophobes multicouches par pulvérisation (voir annexe 1). Par la suite, on a étudié la morphologie et la stabilité de deux systèmes de revêtements: monocouches et multicouches.

La rugosité est un paramètre clé qui amplifie la mouillabilité d'une surface et qui est responsable de la superhydrophobicité. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à étudier la rugosité des surfaces. L'analyse de la rugosité a été effectuée à l'aide du profilomètre confocal CHR 150-L.

La variation dans les caractéristiques morphologiques de la surface a été mise en évidence sur la Figure IV.5 (a-b). La valeur de la rugosité est estimée à partir de la moyenne quadratique, (R_q), donnée en micromètres.

La Figure IV.5.a présente la morphologie d'un revêtement de caoutchouc de silicone (CS) contenant 10 % en poids de TiO_2 , avec une seule couche superhydrophobe. La Figure IV.5.b montre ce même revêtement avec trois couches superhydrophobes. Les images ci-dessous nous montrent un état de surface moins perturbé pour le revêtement monocouche et une rugosité maximale dans le cas du revêtement multicouches.

L'analyse quantitative basée sur ces images indique que la rugosité moyenne (R_q) est de 1,88 μm pour l'échantillon (a) composé d'une seule couche, tandis qu'elle augmente à 11,6 μm pour l'échantillon (b) composé de trois couches.

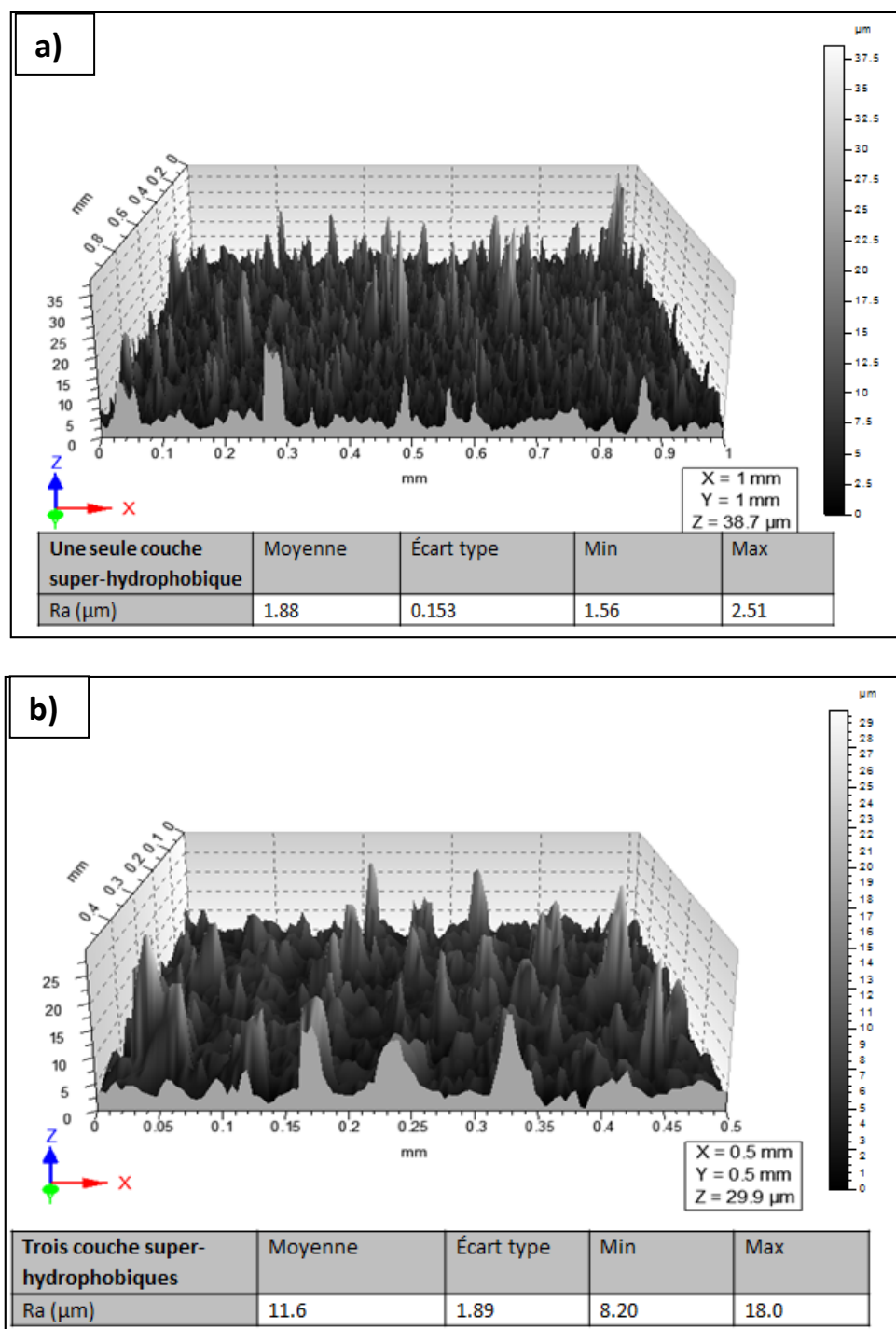


Figure IV. 5 : Images topographiques 3D de la surface obtenue par profilométrie: (a) une seule couche superhydrophobe. (b) trois couches superhydrophobes.

IV.2.6 Effet du nombre de couches sur la stabilité des revêtements superhydrophobes

La durabilité des revêtements superhydrophobes représente un vrai défi scientifique. Cette section met l'accent sur la stabilité de surfaces à une couche et trois couches superhydrophobes contre la dégradation en milieu acide et basique (l'eau potable).

IV.2.6.1 Milieu acide

L'attaque acide peut endommager les revêtements superhydrophobes [66]. En effet, la nature des produits chimiques de nettoyage et les précipitations acides [66] ont des conséquences immédiates sur cette agressivité. C'est pourquoi les revêtements superhydrophobes devraient être résistants à cette attaque: ils vont en effet permettre de prolonger la durée de vie de nombreux équipements.

Afin d'évaluer la stabilité de nos revêtements, deux échantillons ont été analysés par microscope électronique à balayage. Les Figures IV.6 (a) et (b) révèlent un revêtement avec une seule couche superhydrophobe avant et après 40 jours d'immersion dans une solution acide ($\text{pH}=4$) respectivement. On peut clairement observer la dégradation du caoutchouc de silicone: cela se traduit par la présence des filaments étroits du polymère. En effet, l'acide attaque les molécules dans la masse du caoutchouc de silicone et les brise en petites molécules ou radicaux [122]. Les Figures IV.6 (c) et (d), quant à elles, montrent un revêtement avec trois couches superhydrophobes avant et après 40 jours d'immersion dans la même solution respectivement. On remarque que ce revêtement a maintenu un recouvrement presque continu de la surface par le polymère. On peut noter aussi une présence significative d'agglomération et de rugosité qui représente la structure responsable de la superhydrophobicité.

Les résultats obtenus montrent que l'échantillon traité avec trois couches superhydrophobes est beaucoup moins affecté par l'acide que l'échantillon traité avec une seule couche.

Remarque :

On s'est limité à trois couches superhydrophobes, car à partir de quatre couches l'angle de contact diminuait de $163,2^\circ \pm 3,65^\circ$ à $154,3^\circ \pm 4,9^\circ$; cela est peut-être dû à une modification de la morphologie de la surface, notamment, une variation de la rugosité de surface.

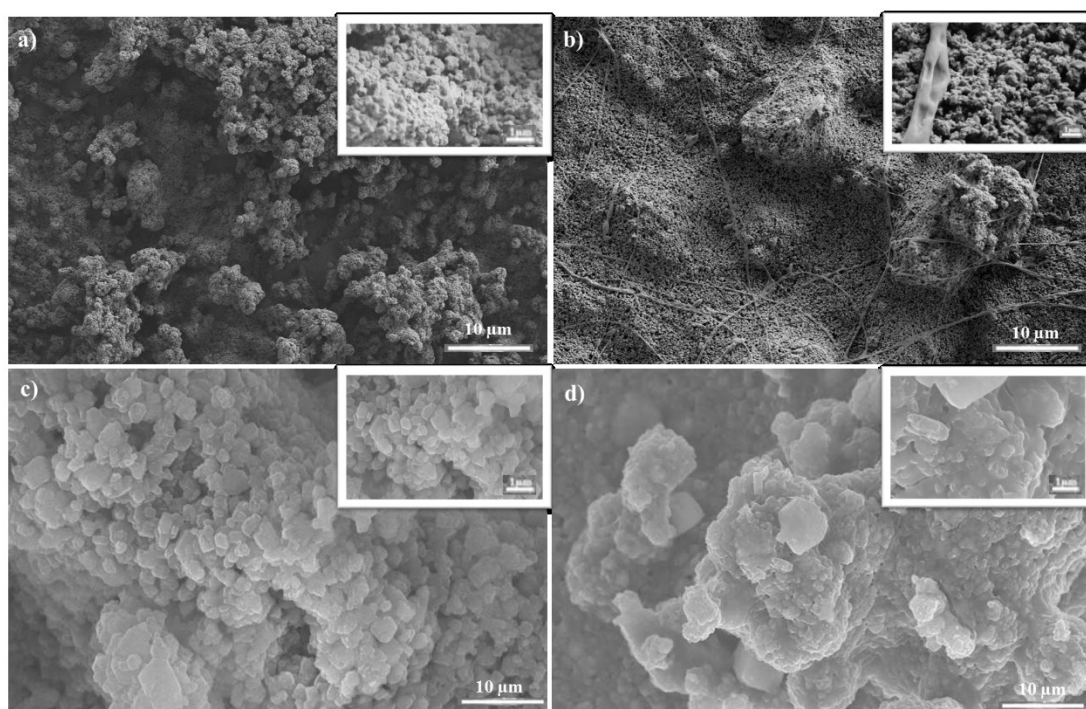


Figure IV. 6 : Effet du nombre de couches sur la stabilité des revêtements superhydrophobes à 10% de TiO_2 en milieu acide. a) une seule couche avant l'immersion ; b) une seule couche après l'immersion ; c) trois couches avant l'immersion ; d) trois couches après l'immersion.

IV.2.6.2 Eau potable

La stabilité de surfaces mentionnées ci-dessus a été déterminée par des mesures d'angles de contact statique après 240 heures d'immersion dans l'eau potable. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau IV.1. On observe une diminution des valeurs d'angles de contact après

240 heures d'immersion pour l'échantillon recouvert d'un seul dépôt de couche superhydrophobe: ce dernier a perdu sa superhydrophobicité, alors que pour l'échantillon recouvert de trois couches superhydrophobes, l'angle de contact reste presque constant. La diminution dans le cas d'une seule couche peut être due au phénomène de vieillissement physique qui a lieu lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire, produisant des désordres qui affaiblissent les liaisons secondaires entre les chaînes polymères responsables de la cohésion du matériau [65].

Tableau IV. 1 : Angle de contact statique après 240 heures d'immersion dans l'eau potable.

Temps (h)	CS/TiO₂- Angle de contact d'une couche superhydrophobe	CS/TiO₂- Angle de contact de trois couches superhydrophobes
0	160,0° ± 2,26°	163,2° ± 3,65°
240	148,1° ± 2,54°	160,1° ± 4,74°

Les éventuels changements topographiques induits sur la couche superhydrophobe après 10 jours d'immersion dans l'eau potable ont été évalués en utilisant la microscopie électronique à balayage à effet de champ (FEG-MEB). Les Figures IV.7 (a) et (b) illustrent la topographie d'un échantillon recouvert par le dépôt d'une couche superhydrophobe de caoutchouc de silicone / TiO₂ obtenue à deux grossissements. Ces deux images montrent la présence de petites fissures et de petites cavités. Cela est dû au vieillissement physique du revêtement.

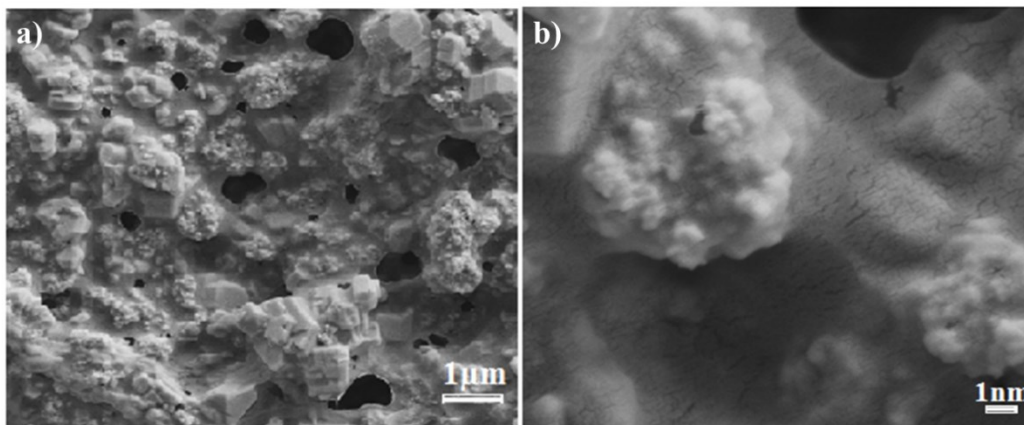


Figure IV. 7 : Images MEB d'échantillon CS contenant 10 % en poids de TiO_2 couvert d'une seule couche superhydrophobe après 10 jours d'immersion dans l'eau potable.

IV.2.7 Stabilité des revêtements superhydrophobes exposés au rayonnement UV et condensation d'humidité

La lumière UV est responsable de la quasi-totalité des photo-dégradations des matériaux exposés en extérieur. L'exposition de nos revêtements multicouches à la lumière UV et à l'humidité est effectuée dans une enceinte de vieillissement accéléré QUV en laboratoire. Les lampes fluorescentes utilisées dans le QUV simulent la lumière UV (basses longueurs d'ondes) et reproduisent l'endommagement des propriétés physiques causé par la lumière du soleil.

Afin de déterminer l'effet du rayonnement UV et de la condensation d'humidité sur nos revêtements, l'échantillon CS/ TiO_2 multicouche a été placé dans l'enceinte de vieillissement accéléré. À intervalles réguliers, l'échantillon a été retiré et caractérisé par l'angle de contact statique avant d'être remis à nouveau dans le QUV.

L'exposition au rayonnement UV moyenne annuelle (295 à 385 nm) dans un site au nord d'Ottawa au Canada a été estimée à 172 MJ/m^2 [123]. En outre, le rayonnement est converti de la bande de longueur d'onde étroite (340 nm) à une gamme d'ondes plus large (295 à 385 nm) de la façon suivante :

$$10 \text{ kJ/m}^2 (\text{à } 340 \text{ nm}) \cong 1 \text{ MJ/m}^2 (\text{de } 295 \text{ à } 385 \text{ nm})$$

Équation IV.1

Cette mesure est prise par un spectroradiomètre qui permet de calculer l'intensité du flux de rayonnement électromagnétique [123].

Ainsi, le nombre d'heures requis à l'exposition aux UV dans l'appareil mentionné correspond à un an d'exposition naturelle de la façon suivante :

$$1720 \text{ kJ/m}^2 (\text{à } 340 \text{ nm}) = 0,89 \text{ W/m}^2 (\text{à } 340 \text{ nm}) \times 3,6 \times \text{Temps (heures)} \quad \text{Équation IV.2}$$

$$\text{Temps (heures)} \approx 537 \text{ heures}$$

Il est à noter que ce test est effectué à $0,89 \text{ W/m}^2$ (340 nm)

Par conséquent, 537 heures d'exposition avec l'instrument d'UV artificiels équivaut à un an d'exposition au soleil. Nous exposerons nos échantillons pour une durée de 212 heures de rayonnement UV, ce qui correspondra à environ 6 mois d'ensoleillement dans cette région.

La Figure IV.8 présente les comportements en mouillabilité des surfaces traitées par le rayonnement UV et la condensation de l'humidité pour le revêtement composite (CS/TiO₂).

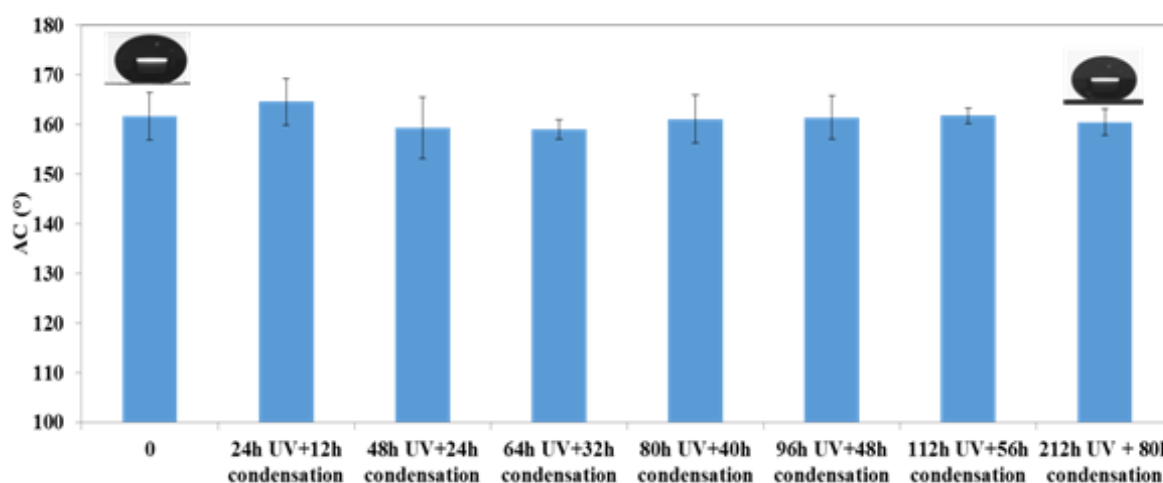


Figure IV. 8 : Variation de l'angle de contact statique (AC) en fonction de l'exposition au rayonnement UV + condensation d'humidité.

D'après ce qu'on a mentionné dans l'étude bibliographique [17], les caoutchoucs de silicone présentent de nombreuses propriétés : une bonne propriété hydrophobe, une très bonne résistance au rayonnement UV.

Il est toutefois impressionnant de constater que les angles de contact restent constants pour les revêtements après 212 heures de rayonnement UV et 80 heures de condensation.

IV.2.8 Stabilité des revêtements superhydrophobes après immersion dans différentes solutions aqueuses

Afin d'évaluer la durabilité des revêtements superhydrophobes multicouches élaborés, ils ont été immergés dans des solutions aqueuses à différents pH (2, 4, 12). Ces valeurs ont été choisies en considérant le pH de la solution de lavage qui est de 9 à 12 [124] et celui des pluies acides qui est de 4 [66]; on a aussi utilisé des solutions avec différentes conductivités ($30 \mu\text{s.m}^{-1}$, $60 \mu\text{s.m}^{-1}$, $100 \mu\text{s.m}^{-1}$) qui peuvent représenter les pluies polluées.

Momen *et al.* [66] ont établi la même approche pour l'élaboration des revêtements superhydrophobes CS-ZnO-SiO₂ (AC= 162,7°; HAC= 7,5°). Afin d'évaluer la stabilité de ce revêtement, on l'a immergé dans des solutions de différents pH. Les résultats ont montré une légère diminution de l'angle de contact statique pour les échantillons immergés dans des solutions tampon de pH au bout de 10 jours. Par contre, l'hystérésis d'angle de contact était plus affectée par l'immersion dans les tampons de pH. Les valeurs d'hystérésis d'angle de contact avaient considérablement augmenté (HAC \simeq 40°) et les échantillons avaient presque perdu leur «*roll-off*» au bout de deux jours.

Feng *et al.* [125] ont élaboré des films de carbone superhydrophobes. Ces revêtements ont pu maintenir un angle de contact statique supérieur à 150° après 24 heures d'immersion dans l'eau pure et dans des solutions acides et basiques. De même, Guo *et al.* [126] ont élaboré

des couches minces superhydrophobes de polyaniline (PANI) par polymérisation de l'aniline. Ces revêtements présentent un angle de contact élevé et une faible hystérésis d'angle de contact. Après plusieurs heures d'immersion dans l'eau et dans des solutions acides, ces revêtements ont pu maintenir leur superhydrophobicité. Wang *et al.* [127] ont pu obtenir des revêtements superhydrophobes qui conservent leur propriété après cinq jours d'immersion dans l'acétone, l'éthanol et le toluène.

Dans notre travail, nous présentons les résultats d'une étude de durabilité d'un revêtement CS/TiO₂ multicouche. La résistance aux solutions aqueuses à différents pH et à différentes conductivités est évaluée en termes d'angle de contact et d'hystérésis d'angle de contact. La mouillabilité des surfaces est suivie pendant 922 heures d'immersion. La Figure IV.9 présente l'évolution de l'angle de contact statique en fonction du temps d'immersion dans les solutions citées ci-dessus.

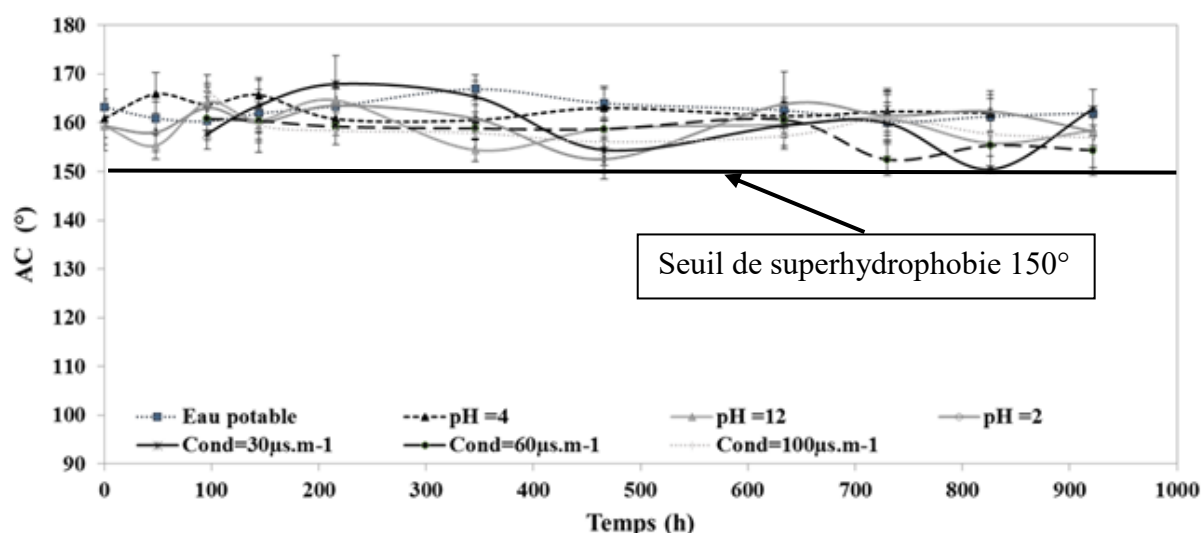


Figure IV. 9 : Variation de l'angle de contact statique (AC) en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions.

Les résultats de la Figure IV.9 ont montré une diminution marquée de l'angle de contact pour l'échantillon immergé dans la solution à 30 µs.m⁻¹ après 820 heures d'immersion ($AC = 150,4^\circ \pm 4,9^\circ$) en raison de la contamination ionique et du dépôt localisé des molécules

de NaCl, ce qui a été vérifié par l'analyse MEB, ainsi que la composition chimique du revêtement (Figure IV.10). Par ailleurs, tous les échantillons immergés dans les solutions indiquées plus haut avaient maintenu leur superhydrophobie ($AC > 150^\circ$) après 922 heures.

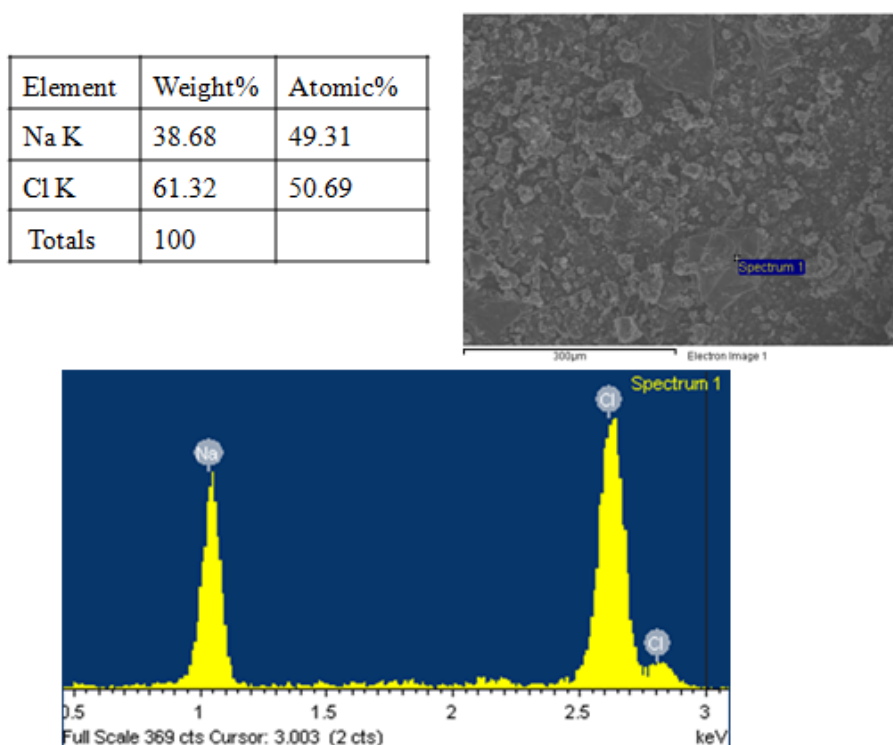


Figure IV. 10 : Analyse de la composition chimique de l'échantillon immergé dans la solution de conductivité $30\mu\text{S.m}^{-1}$.

La Figure IV.11 présente l'évolution de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la durée d'immersion des échantillons immergés dans les solutions à différents pH.

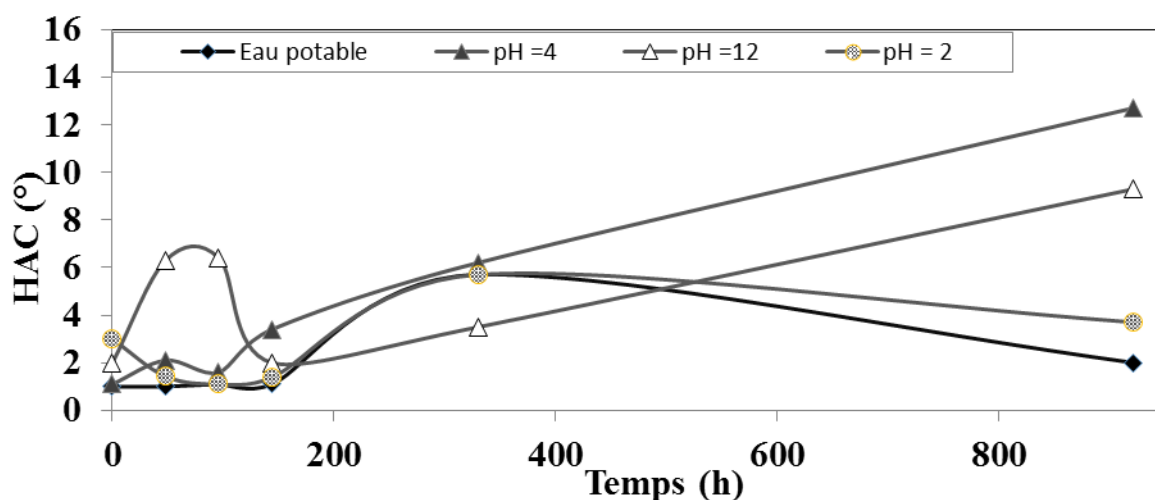


Figure IV. 11 : Variation de l'hystérésis de l'angle de contact (HAC) en fonction de la durée d'immersion dans des solutions à différents pH.

Les résultats montrent une légère augmentation des valeurs de l'hystérésis de l'angle de contact après 922 heures d'immersion dans des solutions à pH=4 ($HAC=12,7^\circ$) et pH=12 ($HAC=9,3^\circ$). Cela pourrait être attribué à une légère perte de rugosité ou bien à une faible dégradation des revêtements. Toutefois, les échantillons n'ont pas perdu leurs propriétés « *roll-off* ».

IV.2.9 Stabilité mécanique du revêtement

L'adhésion représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de la mise en contact de deux surfaces. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. En d'autres termes, elle dépend principalement des liaisons présentes au niveau de la zone interfaciale, des contraintes auxquelles elle est soumise et des causes qui peuvent en entraîner la rupture. Dans ce contexte, les interactions interfaciales sont divisées en trois catégories [128]:

- Liaisons interatomiques ou intermoléculaires: les liaisons interatomiques sont des liaisons chimiques fortes qui sont liées aux interactions entre électrons qui donnent naissance aux

liaisons de type ionique, métallique ou covalent dans les matériaux. Tandis que les liaisons intermoléculaires sont des liaisons physiques faibles qui peuvent être de type hydrogène ou Van der Waals [128].

- **Ancrage mécanique:** Ce mécanisme résulte d'un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat; il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces. Cela se produit lors d'un contact intime entre les deux matériaux [129].
- **Interdiffusion:** Elle concerne les matériaux polymères; en effet, l'interdiffusion résulte de la diffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères dans l'autre, ce qui engendre la disparition de l'interface entre les deux matériaux au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques dépendent de la compatibilité et de la structure des polymères mis en contact.

Dans ce travail, le substrat est recouvert d'une couche de polymère avec TiO_2 , ce qui décuple l'aire de contact entre le revêtement et le substrat, favorisant ainsi l'ancrage mécanique.

Les propriétés d'adhérence d'un système sont généralement évaluées à l'aide de tests mécaniques. Dans notre étude, on a utilisé un test d'adhésion «*pull-off adhesion testers*» qui consiste à effectuer une traction uniaxiale, perpendiculaire au plan de l'interface revêtement-substrat, sur une éprouvette se présentant sous la forme d'une structure stratifiée de type joint de colle (voir la Figure III.7).

Le Tableau IV.2 présente les résultats de force de pelage pour trois échantillons: deux échantillons superhydrophobes (CS/ TiO_2), l'un couvert d'une seule couche et l'autre, de trois couches; on les a comparés avec une peinture ordinaire.

Tableau IV. 2 : Force de pelage pour trois différents échantillons.

Échantillons	Force de pelage (MPa)
Une seule couche superhydrophobe (CS/ TiO_2)	0,59 MPa
Trois couches superhydrophobes (CS/ TiO_2)	0,87MPa
Peinture sur aluminium	0,96MPa

Le test d'adhésion selon ISO 4624 ou ASTM D4541 constitue un test à travers lequel l'adhérence d'un revêtement peut être déterminée assez facilement.

Les résultats fournissent une valeur quantitative de l'adhérence (exprimée en MPa, en kg/m^2 , N/mm^2 , PSI...), ce qui rend la procédure de ce test parfaite pour comparer les différents systèmes de revêtement quant à leurs propriétés adhésives.

Nous avons remarqué que la force d'adhésion atteint 0,87 MPa pour le revêtement à trois couches alors que pour le revêtement à une seule couche, elle n'est que de 0,59 MPa. En effet, une augmentation du nombre de couches engendre une amélioration de la ténacité et par conséquent un accroissement de la force d'adhésion; on peut noter aussi que cette force est de 0,96 MPa pour la peinture métallique, ce qui ne représente pas un écart significatif par rapport à notre revêtement superhydrophobe à trois couches. Cela nous permet de conclure que notre revêtement présente une bonne stabilité mécanique.

IV.3 Propriétés diélectriques

IV.3.1 Effet de l'agent tensioactif sur la dispersion des nanoparticules

La plupart des chercheurs s'entendent pour dire qu'une dispersion homogène de particules et l'obtention d'un mélange uniforme sont essentiels pour le développement de nanocomposites [130, 131]. De surcroît, les propriétés électriques de ces matériaux peuvent être améliorées si les nanoparticules sont bien dispersées [132]. La dispersion homogène des particules de renfort dans la matrice est influencée par divers facteurs tels que les interactions entre les particules et la matrice, l'agglomération de charges, etc. En effet, les nanoparticules s'agglomèrent facilement en raison de leur haute énergie de surface. De ce fait, les techniques de mélange traditionnelles sont incapables de briser les agrégats de nanoparticules. Un autre

problème est l'incompatibilité du polymère hydrophobe avec les nanoparticules hydrophiles, ce qui entraîne des interactions interfaciales faibles [133].

Pour déterminer le degré de dispersion des charges dans le caoutchouc de silicone, un microscope électronique (MEB) a été utilisé pour analyser la morphologie des revêtements. Pour ce faire, des échantillons contenant 10 % en poids de dioxyde de titane ont donc été préparés pour observer la dispersion des nanoparticules (méthode d'élaboration en annexe 2). Comme on peut le voir sur la Figure IV.12, le revêtement présente un grand nombre d'agglomérats de particules et une mauvaise dispersion des nanoparticules dans le polymère, l'échantillon reflète aussi des fissures qui sont dues à la mauvaise dispersion des particules.

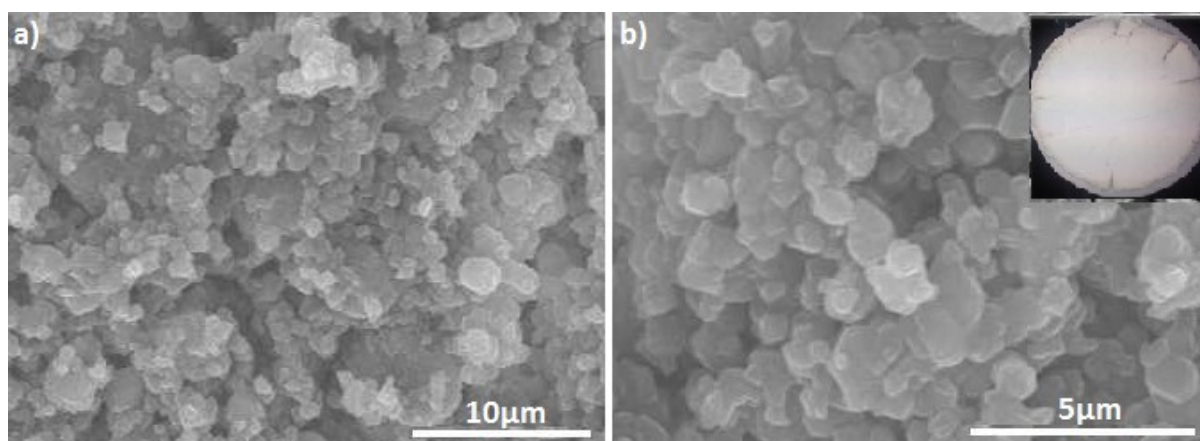


Figure IV. 12: Images MEB du revêtement sans TRITON X du caoutchouc de silicone /TiO₂.

Afin d'améliorer la dispersion de nanoparticules dans la matrice polymérique et d'éviter l'agglomération, il est nécessaire de modifier la surface des particules par un agent tensioactif ou un autre agent de modification afin de produire une répulsion efficace entre les nanoparticules. Un agent tensioactif est une molécule qui, lorsqu'elle est ajoutée à une solution à faible concentration, affecte les propriétés de cette solution à sa surface ou à l'interface [134].

Le principal avantage d'un agent tensioactif est de diminuer l'énergie de surface et la tension interfaciale des nanoparticules, ce qui réduit l'agglomération et facilite la séparation des particules au cours du mélange et donc améliore la dispersion des charges. Dans cette recherche, un tensioactif non anionique, TRITON X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (où $n = 9-10$), a été utilisé. Cet agent tensioactif possède un groupe hydrophile de polyoxyde d'éthylène et un groupe hydrophobe hydrocarboné. TRITON X-100 a déjà été utilisé comme un agent par Ramirez *et al.* [135] pour parvenir à une meilleure dispersion des charges. Ces chercheurs ont comparé le degré de dispersion pour des échantillons contenant des nanoparticules de silice, avec et sans tensioactif. Les résultats ont montré que le TRITON X améliore considérablement la dispersion de particules de taille nanométrique [135].

La morphologie de la structure de nos nanocomposites a été observée par MEB. Les échantillons contenant 10 % en poids de TiO_2 , avec le tensioactif, ont été étudiés. Les effets du TRITON X sur la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique ont été évalués (Figure IV.13).

Il a été observé que la morphologie de l'échantillon avec le tensioactif est différente de celle illustrée à la Figure IV.12 élaboré sans TRITON X.

Dans la Figure IV.13, les nanoparticules sont dispersées uniformément dans la matrice polymérique, montrant clairement que l'introduction de TRITON X conduit à une réduction significative du nombre d'agglomérats en réduisant l'énergie de surface et donc la séparation des agglomérations, ce qui améliore par la suite la dispersion des nanoparticules.

Une bonne dispersion est réalisée lorsque les forces de répulsion entre les particules sont supérieures aux forces d'attraction de Van der Waals ou bien aux liaisons mécaniques entre particules [136].

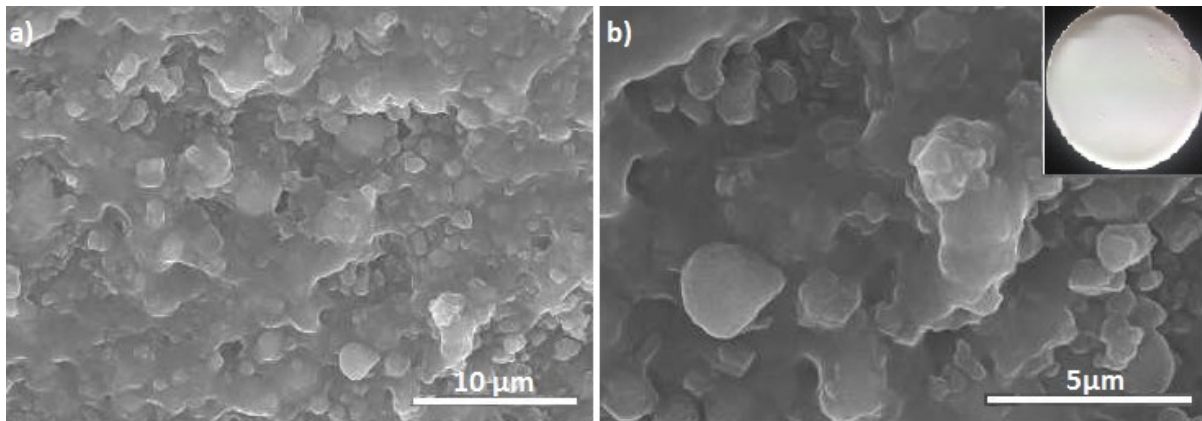


Figure IV. 13: Images MEB du revêtement avec TRITON X du caoutchouc de silicone /TiO₂.

IV.3.2 Effet de l'agent tensioactif sur la permittivité relative

Une mauvaise dispersion des particules dans le polymère se traduit généralement par des nanocomposites de qualité médiocre et inhomogène. Elle peut générer aussi des effets indésirables tels qu'une baisse des performances du matériau. Ces problèmes peuvent être maîtrisés par des modifications de la surface des nanoparticules de TiO₂ à l'aide de tensioactifs. Kim *et al.* [137] ont montré que les acides phosphoniques ont pu modifier la surface des nanoparticules de BaTiO₃ en favorisant la liaison entre le groupement organo-phosphoné et la surface d'oxyde afin de créer une interface d'oxyde organique stable, ce qui se traduit par une bonne compatibilité avec la matrice organique et une amélioration des propriétés électriques du matériau. De même, Cherney *et al.* [18] ont démontré que l'introduction des charges inorganiques dans le caoutchouc de silicone améliore les propriétés diélectriques. Après l'ajout de 30 % de BaTiO₃, ils ont pu augmenter la permittivité relative du polymère de 2,7 à 10. Ils ont aussi montré que l'utilisation de matériaux à haute permittivité relative peut réduire considérablement les contraintes électriques et améliorer la distribution du champ électrique. Momen *et al.* [83] ont élaboré des revêtements nanocomposites de caoutchouc de silicone/ZnO.

Les résultats montrent que la permittivité augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO dans le revêtement.

Dans notre système composite, un analyseur d'impédance, Agilent 4294A, a été utilisé pour mesurer la permittivité diélectrique des nanocomposites sur une plage de fréquences de 40Hz à 1MHz. En guise de comparaison de la réponse diélectrique, on a étudié la variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence pour des échantillons élaborés à partir du caoutchouc de silicone chargé avec un taux de 10% en poids de particules de TiO_2 sans TRITON X, et des échantillons avec un taux de 10% en poids de particules et 2% en poids de TRITON X (Figure IV.14). Il est à noter qu'au-delà de ce pourcentage de TRITON X, on perdait l'hydrophobicité des revêtements (méthode d'élaboration en annexe 2).

Il peut être observé à partir de cette figure que la permittivité des deux échantillons augmente avec la diminution de la fréquence (Une interprétation de l'effet de la fréquence sur la permittivité relative est détaillée à la section IV.3.3).

La distribution homogène de particules d'oxyde est le principal facteur pour une amélioration des propriétés diélectriques. Le TRITON X fournit une compatibilité chimique entre les particules de dioxyde de titane et le caoutchouc de silicone, ce qui se traduit par une répartition plus uniforme des particules et, par conséquent, une augmentation de la permittivité (3,93 et 5,16 qui correspondent respectivement à la permittivité diélectrique à 60 Hz de l'échantillon sans TRITON X et de l'échantillon avec TRITON X).

Plusieurs facteurs contribuent à l'amélioration des propriétés du composite, en particulier l'adhérence de la matrice polymère sur la surface des particules. Une amélioration de l'adhérence à l'interface peut être obtenue par un traitement des particules par un agent dispersant (solvant). Dans notre cas, l'isopropanol a été choisi comme solvant pour procurer une solution plus homogène. Les mesures diélectriques confirment la structure morphologique uniforme qui se traduit par une augmentation de la permittivité relative dans le cas du composite

avec TRITON X, tandis que pour le composite sans TRITON X, la non-homogénéité de la surface entraîne une permittivité faible.

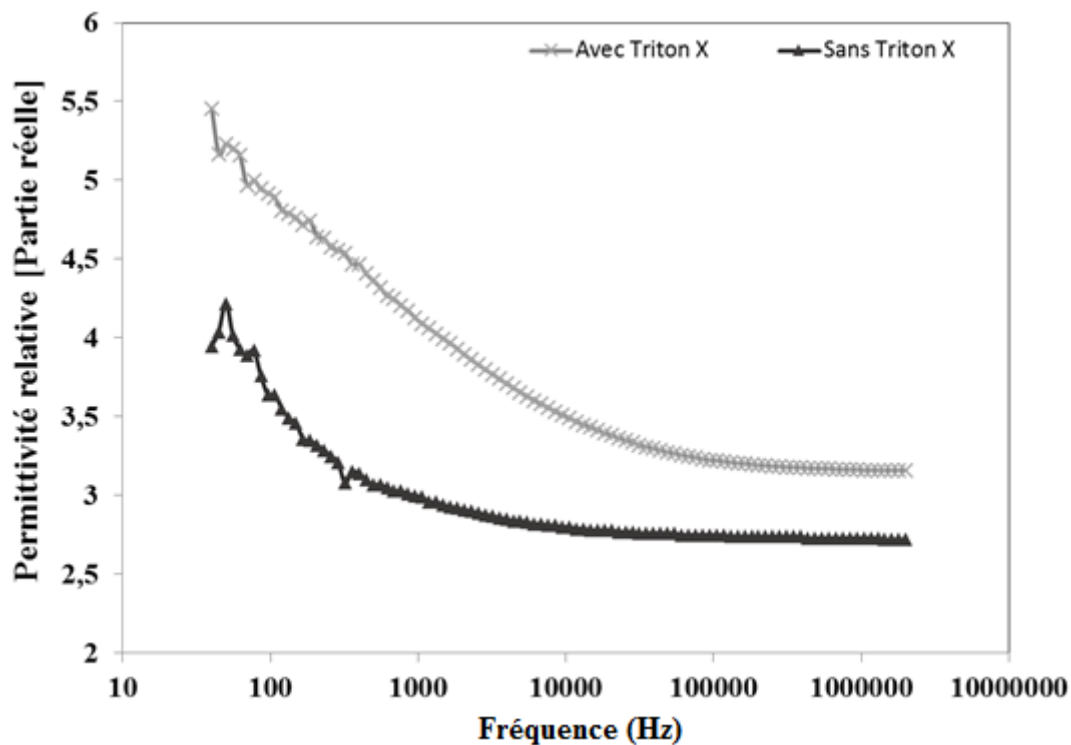


Figure IV. 14: Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence pour Caoutchouc de silicone/ TiO_2 composite.

IV.3.3 Effet de la taille des particules sur la permittivité relative

L'utilisation de matériaux de permittivité relativement élevée dans les systèmes d'isolation permet de réduire les contraintes électriques et par conséquent prévenir la formation d'arc électrique [18]. C'est à ce titre que nous avons étudié l'évolution de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites et les microcomposites (Figure IV.15). Les résultats sont présentés pour une taille de 25 nm et de 1 μm .

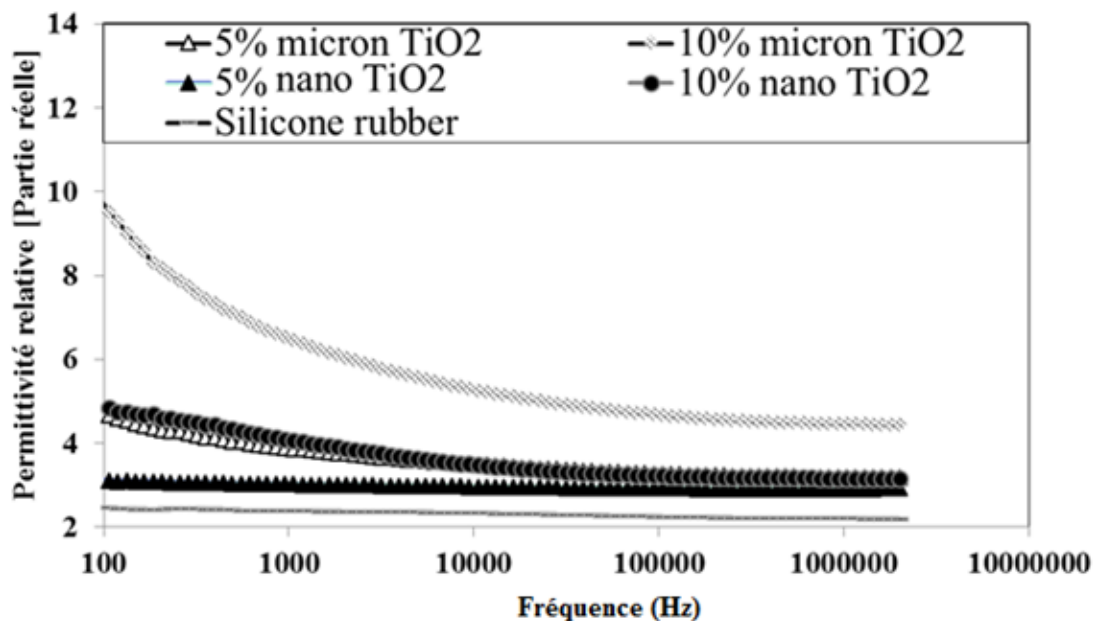


Figure IV. 15: Variation de la permittivité en fonction de la fréquence pour Caoutchouc de silicone/nano-TiO₂ et Caoutchouc de silicone/micro-TiO₂ composite.

Il peut être observé à partir de la Figure IV.15 que la permittivité du polymère pur et celle des polymères chargés augmentent avec la diminution de la fréquence. La permittivité est un paramètre dépendant de la fréquence dans les systèmes des polymères ($\epsilon_r \propto 1/f$) [82].

On constate aussi que pour les microcomposites, la permittivité a tendance à augmenter très fortement par rapport aux nanocomposites. Ainsi, on remarque que pour 5 % et 10 % de micro-TiO₂ les valeurs de la permittivité sont supérieures aux valeurs de la permittivité pour les nanocomposites.

Cette différence est probablement due à la présence d'une importante fraction volumique des nanoparticules aux interfaces dans le système des nanocomposites, ce qui empêche la migration des ions et peut provoquer par la suite une réduction de l'accumulation des charges et par conséquent une permittivité relative faible [82]. D'un autre côté, la forte interaction entre les nanoparticules et la première nanocouche du polymère peuvent conduire à une interface stable avec moins d'ions libres et moins de défauts, ce qui peut diminuer la polarisation interfaciale dans la majeure partie des nanocomposites.

À faible fréquence, tous les groupes dipolaires libres peuvent s'orienter, ce qui se traduit par une permittivité élevée. À haute fréquence, ces groupes ont de la difficulté à s'orienter, ce qui engendre une réduction de la permittivité.

Les particules de TiO_2 présentent une forte polarisation ionique en raison de la présence des ions de Ti^{4+} et de O^{2-} , ce qui augmente de la permittivité statique, et ce mécanisme est similaire pour les nanocomposites ainsi que pour les microcomposites.

Aussi, on peut voir sur la Figure IV.15 que la permittivité relative (ϵ_r) augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 .

Étant donné que la permittivité individuelle de TiO_2 est supérieure à celle du polymère, celle-ci aura une influence sur les valeurs de la permittivité du nanocomposite et du microcomposite obtenus.

La morphologie de la structure des nanocomposites et des microcomposites fabriqués a été étudiée par MEB (Figure IV.16). Ces photographies montrent une dispersion uniforme des nanoparticules et des microparticules dans le polymère, ce qui confirme l'efficacité du procédé de synthèse de ces matériaux. En plus, il a été observé que la morphologie des deux échantillons est presque identique.

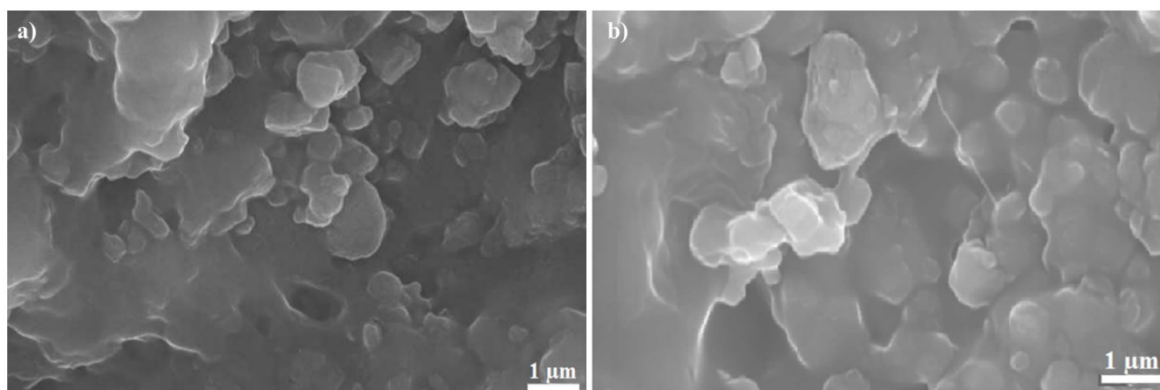


Figure IV. 16: Images MEB du revêtement de caoutchouc de silicone / TiO_2 .
(a) nanocomposite; (b) microcomposite.

IV.4 Conclusion

Malgré le grand intérêt porté aux revêtements superhydrophobes, il existe, à notre connaissance, peu d'études relatives au développement et à l'élaboration de revêtements superhydrophobes pour les applications sur des isolateurs externes à haute tension.

Cette recherche nous a permis d'adopter une méthode simple, efficace et économique pour l'élaboration de revêtements nanocomposites superhydrophobes. Ces surfaces sont généralement réalisées en deux étapes. Dans ce travail, on a simplifié le processus d'élaboration en une seule étape. Aussi, on a pu démontrer par le biais du microscope électronique à balayage (MEB) que les revêtements superhydrophobes multicouches sont beaucoup plus stables en milieux liquides que les revêtements superhydrophobes monocouches.

D'après la littérature, les surfaces superhydrophobes perdaient leurs propriétés superhydrophobes après quelques jours d'immersion. Dans notre étude, on a pu développer des revêtements superhydrophobes stables qui ont conservé leurs propriétés superhydrophobes après 38 jours d'immersion dans différentes solutions aqueuses. Ces mêmes revêtements ont maintenu leur superhydrophobicité après 212 heures de rayonnement UV et 80 heures de condensation.

D'autres mesures de la force d'adhésion de revêtements superhydrophobes sur une surface d'aluminium ont été effectuées. Les résultats ont montré que les revêtements superhydrophobes multicouches sont stables mécaniquement. De plus, on a étudié les propriétés diélectriques des revêtements nanocomposites et microcomposites, les mesures diélectriques et les images prises par microscope électronique confirment que l'agent tensioactif TRITON X améliore la dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans le caoutchouc de silicone, ce qui se traduit par une forte augmentation de la permittivité relative. Aussi, on a pu constater que pour les microcomposites, la permittivité a tendance à augmenter très fortement par rapport aux nanocomposites: cela est peut être dû à une polarisation interfaciale qui est plus importante dans

le système des microcomposites. Également, les résultats ont montré que la permittivité relative augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 .

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS PHOTOCATALYTIQUES

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS PHOTOCATALYTIQUES

V.1 Introduction

La photocatalyse émerge comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans la dégradation de polluants tant gazeux qu'aqueux. Ce procédé consiste à activer les propriétés de catalyse d'un matériau semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Il est moins onéreux que les processus physico-chimiques ou d'oxydation chimique.

Ce chapitre comprend deux sections et s'intéresse au développement d'un matériau prometteur, à la fois superhydrophobe et photocatalytique.

La première partie présente les résultats concernant l'activité photocatalytique des revêtements à base du caoutchouc de silicone et de TiO_2 élaborés par différentes méthodes. L'activité photocatalytique de ces revêtements a été déterminée en utilisant un réacteur tubulaire pour dégrader l'éthylène. Ces résultats ont été réalisés au Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) à l'Université Paris 13.

La deuxième partie englobe les résultats de l'activité photocatalytique des revêtements à base du caoutchouc de silicone et de TiO_2 modifié pour la dégradation de la rhodamine B.

Ces résultats ont été réalisés au Laboratoire de chimie à l'Université du Québec à Montréal (UQAM).

V.2 Évaluation de l'activité photocatalytique des revêtements à base de CS et de TiO₂ en utilisant un réacteur tubulaire (LSPM)

La Figure V.1 montre l'allure générale des courbes de résultats photocatalytiques obtenues au LSPM. Avant le démarrage des lampes UV, il faut environ une heure pour stabiliser la concentration de l'éthylène (C₂H₄) en phase gazeuse. Ensuite, les lampes sont allumées, nous pouvons distinguer la présence de deux périodes: La première période d'inactivité (**I**) correspond à l'activation du revêtement: elle peut varier entre 10 à 20 minutes. La deuxième, (**II**) quant à elle, correspond à l'augmentation du rendement photocatalytique jusqu'à atteindre le maximum, puis à sa stabilisation; cette période est nommée : phase stationnaire.

La période initiale est dénommée période d'activation de la surface, elle correspond à l'intervalle de temps qui sépare l'allumage des lampes et l'apparition de la première activité photocatalytique. La concentration du polluant à l'entrée est stable tout au long de la période du test. Ainsi, la variation du rendement est principalement due à l'activité photocatalytique du revêtement [112].

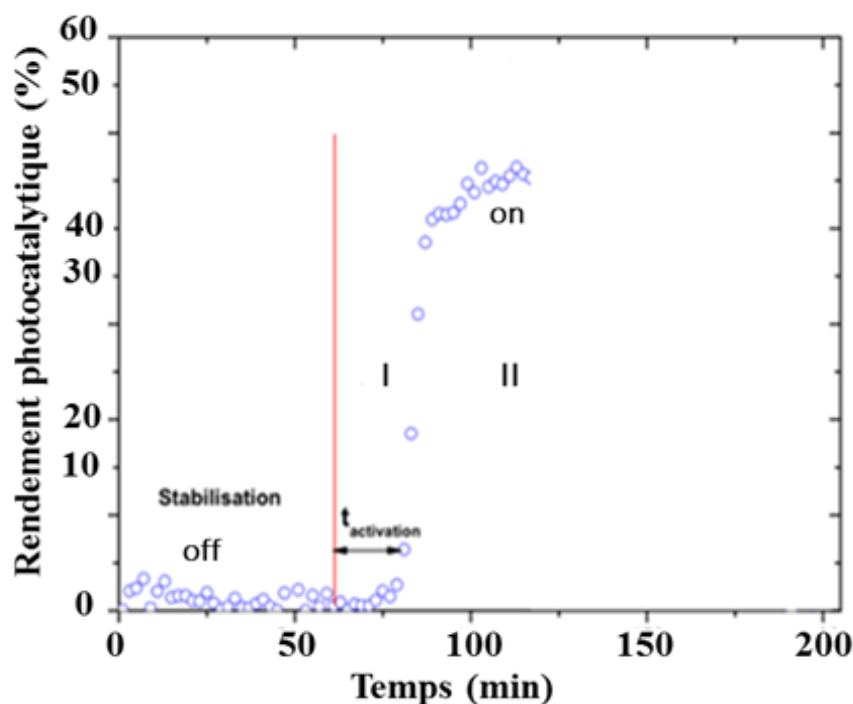


Figure V. 1: Exemple de courbe de résultat des tests photocatalytiques en phase gazeuse [112].

Dans cette section nous présenterons les résultats des tests photocatalytiques de dégradation d'un polluant modèle qui fait partie des composés organiques volatils (COV): l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Une période de stabilisation de la concentration du polluant à l'entrée du réacteur est nécessaire. Nous avons établi un temps de stabilisation minimal d'environ 60 minutes. Le rendement photocatalytique (%) ou le taux de conversion η (%) est calculé selon l'équation (III.1) mentionnée à la partie III.5.1.

Un test à blanc sur des billes de verre vierges a été réalisé par Azouani.[112] pour montrer qu'aucune activité photocatalytique n'est observée à la longueur d'onde des lampes utilisées (Figure V.2). On peut constater qu'il n'y a pas de changement de la concentration du polluant à l'entrée et à la sortie du réacteur pendant le fonctionnement des lampes. Cela implique que le photocatalyseur est le seul responsable de la diminution de la concentration du polluant.

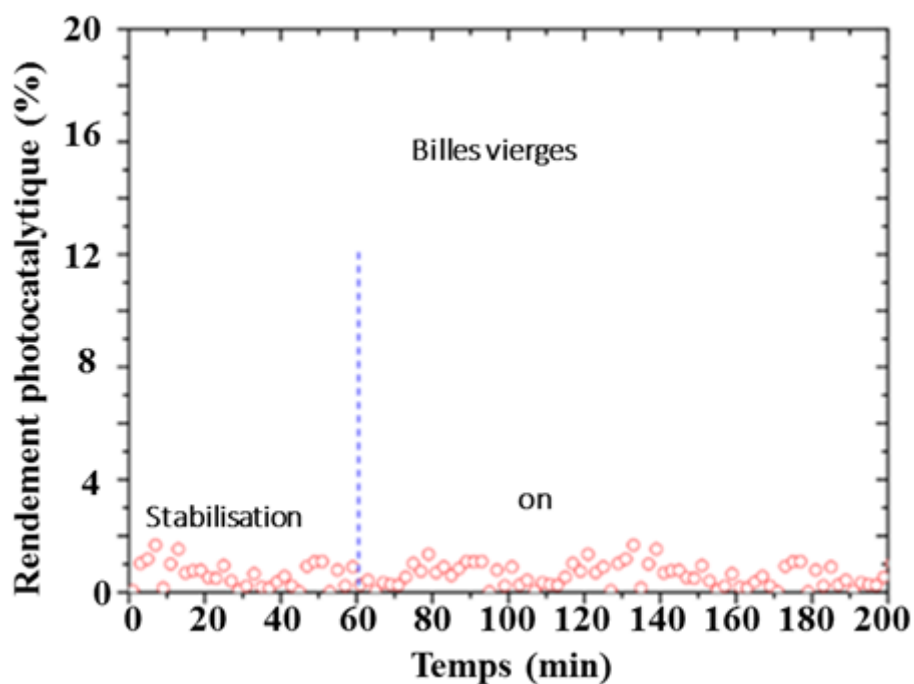


Figure V. 2: Test photocatalytique à blanc des billes vierges sous rayonnement UV [112].

Les conditions expérimentales utilisées pour nos résultats sont récapitulées dans le tableau V.1.

Tableau V. 1 : Conditions expérimentales des tests photocatalytiques.

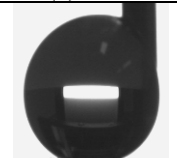
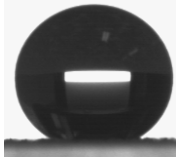

Concentration d'éthylène (ppm)	30
Puissance de la lampe (W)	8
Humidité relative (%)	20
Temps de séjour (s)	2,74
Longueur de remplissage (cm)	15

V.2.1 Activité photocatalytique des revêtements nanocomposites

Dans un premier temps, on a testé l'activité photocatalytique des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone à deux concentrations de TiO_2 (Étapes d'élaboration des revêtements en annexe 1). Ces revêtements présentent des angles de contact supérieurs à 150° et des hystérésis d'angle de contact inférieures à 10° , ce qui est conforme aux

conditions visées pour obtenir des surfaces superhydrophobes. Le détail des résultats des mesures de mouillabilité obtenus pour différentes concentrations de TiO_2 est résumé dans le tableau V.2.

Tableau V. 2 : Angle de contact et hystérésis de l'angle de contact en fonction de la concentration de TiO_2 incorporée dans le caoutchouc de silicone.

Concentration de TiO_2 (wt.%)	Angle de contact (°)		Hystérésis de l'angle de contact (°)	
10	160,3		4,39	
78	156,2		7,35	

La Figure V.3 montre l'évolution du rendement photocatalytique des revêtements superhydrophobes à base de caoutchouc de silicone à deux concentrations de TiO_2 (10% et 78%). Nous constatons que l'activité photocatalytique des revêtements est quasiment nulle. Ces résultats corroborent ceux rapportés dans la littérature. En effet, Kwang *et al.* [104] a montré que l'activité photocatalytique de PDMS/ TiO_2 est nulle.

D'après ce qu'on a mentionné dans le chapitre II, l'un des principes fondamentaux de la photocatalyse est l'adsorption des molécules réactives (polluant) sur la surface du catalyseur (TiO_2). L'absence d'activité photocatalytique pour les revêtements mentionnés ci-dessus est peut-être due au recouvrement des nanoparticules de TiO_2 par le caoutchouc de silicone.

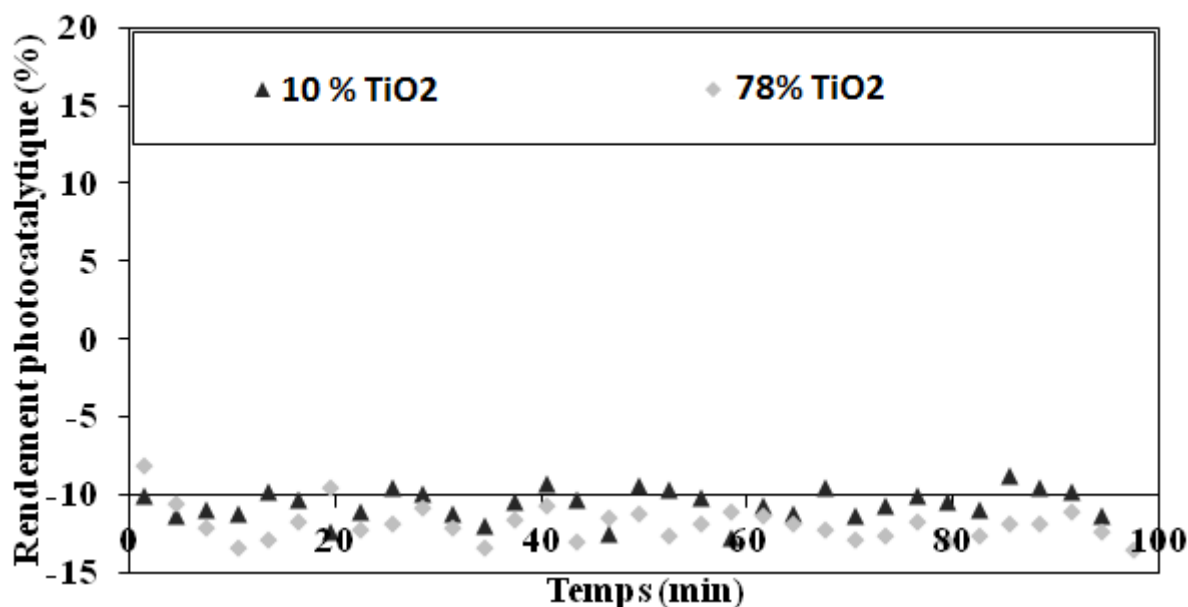


Figure V. 3: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour des revêtements nanocomposites à base de caoutchouc de silicone à deux concentrations de TiO_2 .

V.2.2 Activité photocatalytique du revêtement nanocomposite et influence du temps de séjour

Le temps de séjour indique le temps moyen que passent les réactifs (polluant) dans le réacteur.

D'après les expériences précédentes (Figure V.3), le temps de séjour est relativement court (2,74 s): c'est la raison pour laquelle nous avons effectué la même expérience avec le même pourcentage de TiO_2 (78%) en augmentant le temps de séjour jusqu'à 13 s.

L'évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour le caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO_2 est illustrée à la Figure V.4. D'après les résultats, il s'avère que le temps de séjour n'a pas d'influence sur la photodégradation catalytique de l'éthylène.

On note qu'aucune activité photocatalytique n'a été observée pendant le fonctionnement des lampes.

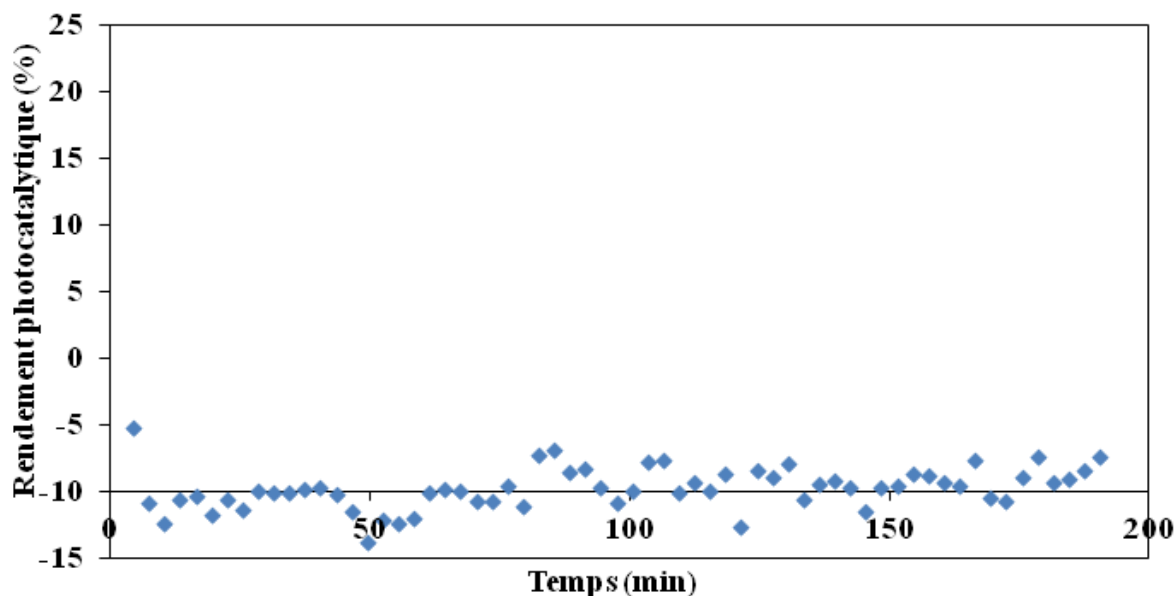


Figure V. 4: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour le caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO_2 .

Afin de mieux comprendre ces résultats, et plus particulièrement de percevoir le facteur à l'origine de l'absence de l'activité photocatalytique, une analyse a été effectuée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) sur l'échantillon de caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO_2 . Comme illustré à la Figure V.5, l'analyse de ce revêtement montre qu'il est principalement composé de carbone (284,8 eV, 51,74%), de silicium (103 eV, 27,5%) et d'oxygène (531 eV, 20,31%). Ces composés sont attribués au caoutchouc de silicone. Toutefois, ce résultat a clairement prouvé l'absence des TiO_2 à la surface du revêtement, ce qui confirme le recouvrement des nanoparticules par le caoutchouc de silicone et par conséquent l'absence d'activité photocatalytique.

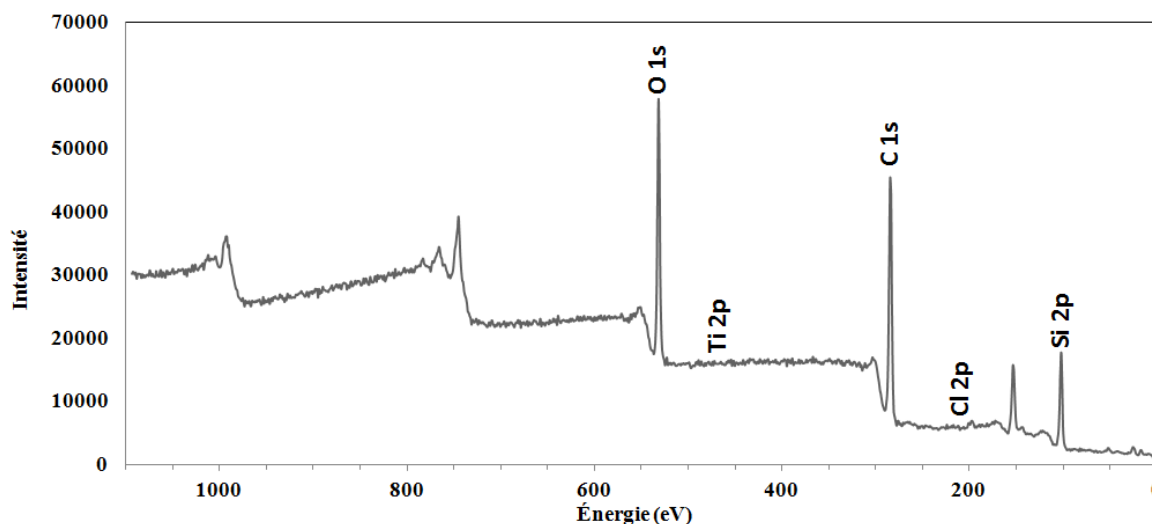


Figure V. 5: Spectre du XPS du revêtement de caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO_2 .

V.2.3 Activité photocatalytique de TiO_2 anatase

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [138]. Parmi les polymorphes du TiO_2 , l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [139, 140]. De ce fait, on a expérimenté l'activité photocatalytique de TiO_2 anatase utilisé pour nos revêtements; pour ce faire, on a effectué un dépôt de TiO_2 sur les substrats de verre.

La Figure V.6 présente l'évolution de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 employées pour l'élaboration de nos revêtements. À la vue de cette figure, on peut constater que les particules de TiO_2 qu'on a utilisées présentent une activité photocatalytique maximale. Ainsi, dans ce cas on a atteint un taux de conversion de l'ordre de 98 % au bout de 163 minutes.

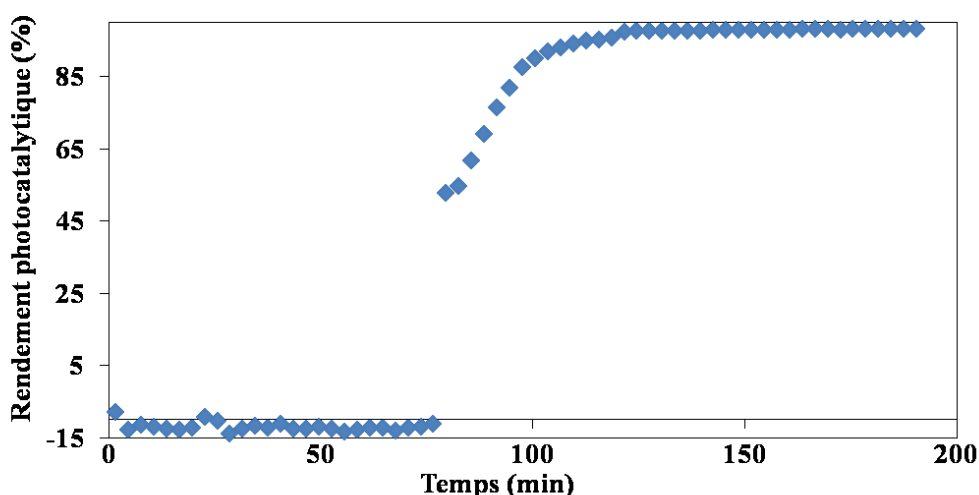


Figure V. 6: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour les nanoparticules de TiO_2 pur.

V.2.4 Activité photocatalytique du dépôt de TiO_2 par immersion sur le polymère

Nous nous sommes intéressés dans la première partie à l'activité photocatalytique des revêtements nanocomposites de caoutchouc de silicone/ TiO_2 . Cependant, il s'avère qu'aucune activité photocatalytique n'a été observée pour ces revêtements. Ainsi, nous avons essayé une autre méthode qui consiste à déposer caoutchouc de silicone par pulvérisation en premier, et par la suite, effectuer un dépôt de 10% de nanoparticules de TiO_2 par immersion (3h). Cette méthode va permettre d'avoir une adsorption des molécules réactives (éthylène) sur la surface du catalyseur (TiO_2) et par conséquent une réaction sur la surface de la phase adsorbée.

La Figure V.7 montre l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du temps. On constate que le rendement photocatalytique est maximal pour ce revêtement (99 % au bout de 100 minutes). Cela est dû au contact intime entre l'éthylène et les nanoparticules de TiO_2 . Ce résultat a été également confirmé par Kazuya *et al.* [91] qui a étudié l'activité photocatalytique de TiO_2 déposé sur des substrats de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Il a montré que ce

revêtement présente une bonne activité photocatalytique pour la décomposition de l'acétaldéhyde en phase gazeuse. Toutefois, le revêtement qu'on a élaboré est superhydrophile et il n'est pas stable. Cette instabilité est due au détachement des nanoparticules de TiO_2 .

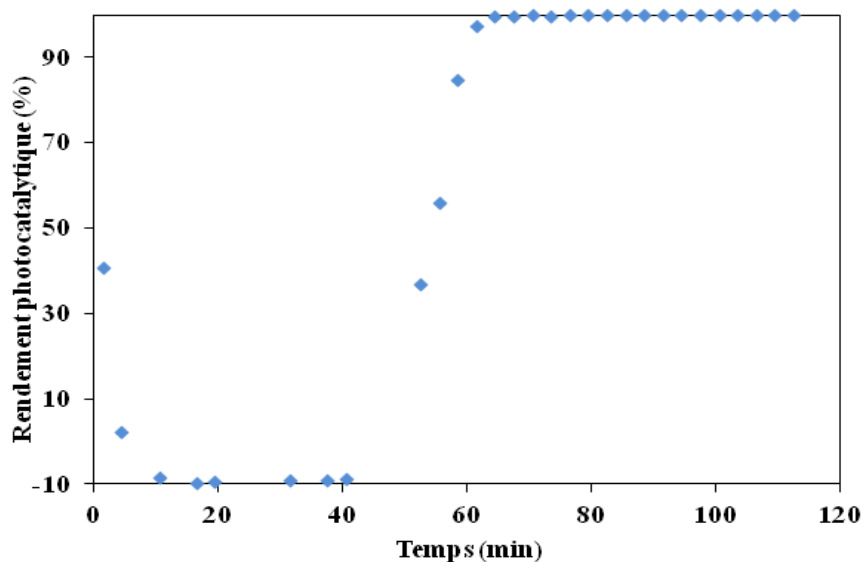


Figure V. 7 : Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour la couche de TiO_2 déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone.

La Figure V.8 montre le spectre de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) du revêtement de caoutchouc de silicone recouvert d'une couche de TiO_2 . L'analyse de l'échantillon a clairement prouvé l'existence des liaisons de type $\text{Ti}2p$ correspondant à une énergie de 457 eV [141]. Le pourcentage de TiO_2 est de 10,73%.

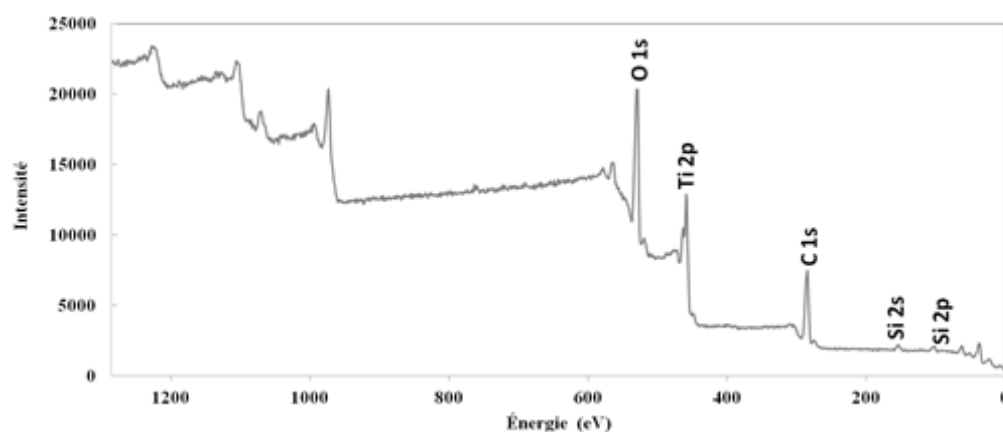


Figure V. 8 : Spectre du XPS de la couche de TiO_2 déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone.

En effet, le spectre à haute résolution de la zone d'énergie comprise entre 453 et 473 eV montre un pic d'une énergie de liaison caractéristique du doublet classique $\text{Ti}2p$ à environ 457 eV (Figure V.9), indiquant la présence de titane provenant du TiO_2 à la surface de revêtement. Les résultats de cette étude permettent de confirmer l'existence du TiO_2 sur la surface du revêtement.

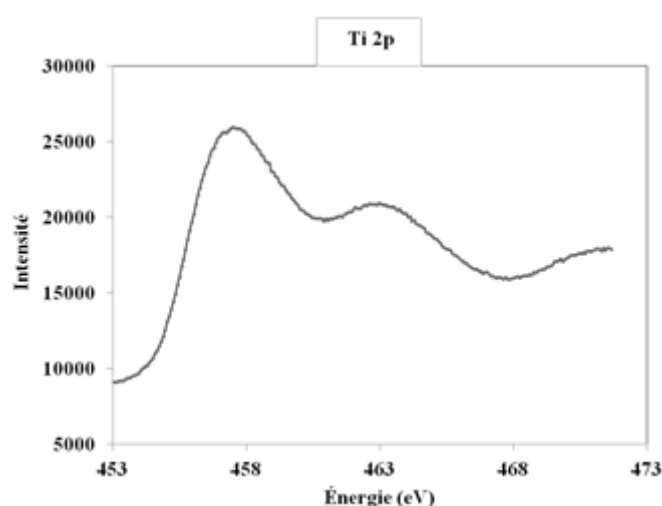


Figure V. 9: Spectre du XPS haute résolution de la couche TiO_2 déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone.

Aussi, la morphologie de la surface de ce revêtement a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB).

La Figure V.10 révèle un revêtement avec une couche de caoutchouc de silicone couverte d'une deuxième couche de nanoparticules de TiO_2 . On peut clairement observer une distribution des nanoparticules de TiO_2 qui couvrent la couche de caoutchouc de silicone. On peut noter aussi une présence significative d'agglomérats, résultant d'une mauvaise dispersion des nanoparticules [142]. Ceci est vraisemblablement ce qui est à l'origine du détachement des nanoparticules de TiO_2 de la surface.

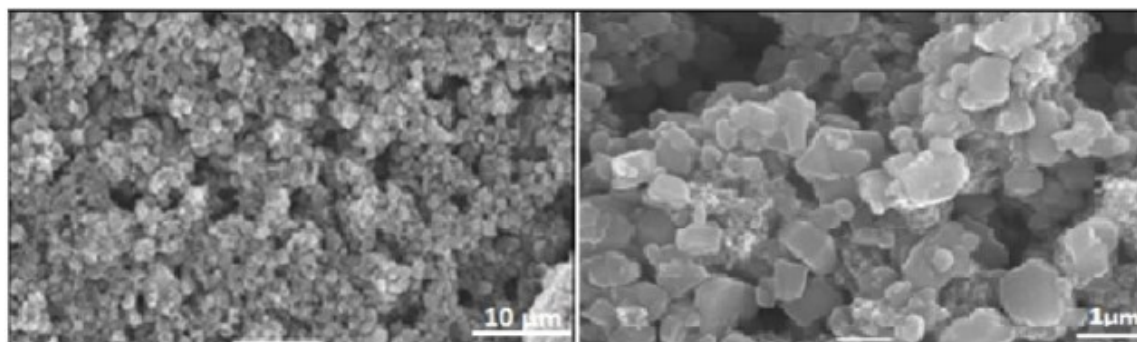


Figure V. 10 : Images MEB de la couche TiO_2 déposée par immersion sur le caoutchouc de silicone.

V.2.5 Activité photocatalytique du dépôt de TiO_2 par la méthode sol-gel sur le polymère

La méthode sol-gel est connue comme une méthode très polyvalente, qui permet d'élaborer différents matériaux d'une grande pureté et homogénéité sous diverses formes. En particulier, elle est largement utilisée pour la préparation des oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO , etc.) sous forme de couches minces pour des applications en photocatalyse.

De ce fait, on a élaboré un revêtement par dépôt sol-gel d'une couche de TiO_2 sur une couche de caoutchouc de silicone; le résultat de mesure d'angle de contact obtenu pour ce revêtement est de 160° , ce qui signifie que c'est un revêtement superhydrophobe.

La majeure partie des études effectuées agréent le fait que l'élaboration de TiO_2 par la méthode sol-gel engendre une activité photocatalytique sous rayonnement UV [143]. Toutefois, l'étude et l'analyse de l'évolution des propriétés photocatalytiques des dépôts de TiO_2 par sol-gel sur le caoutchouc de silicone n'ont pas été entreprises.

La Figure V.11 montre l'évolution du rendement photocatalytique du dépôt de TiO_2 par sol-gel en fonction du temps. On constate que le taux de conversion atteint 18,11 % après 166 min. Toutefois, ce revêtement n'est pas stable mécaniquement. Cette instabilité est due au détachement des nanoparticules de TiO_2 .

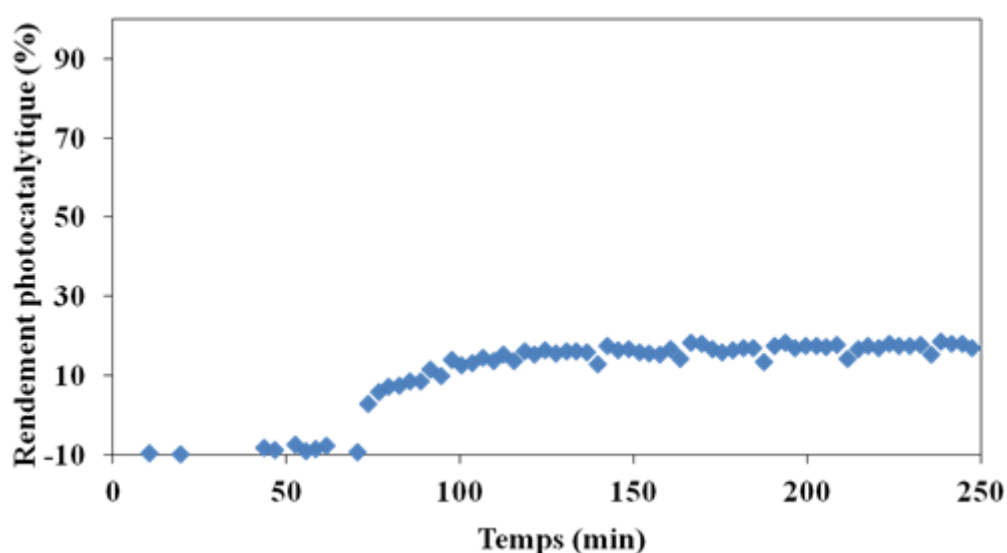


Figure V. 11: Évolution de la conversion de l'éthylène en fonction du temps pour la couche de TiO_2 déposée par sol-gel sur le caoutchouc de silicone.

La Figure V.12 montre le spectre de spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) du revêtement de caoutchouc de silicone recouvert d'une couche de TiO_2 élaborée par sol-gel. L'analyse de l'échantillon démontre la présence d'un pic correspondant à la liaison caractéristique du doublet classique $\text{Ti}2p$ à environ 457 eV [141], indiquant la présence des espèces Ti^{4+} (TiO_2). Aussi, le pourcentage de TiO_2 est de 1,47%. Les résultats de cette étude

permettent de confirmer l'existence d'un faible pourcentage de TiO_2 sur la surface du revêtement et par conséquent, un faible rendement photocatalytique (18,11 % après 166 min).

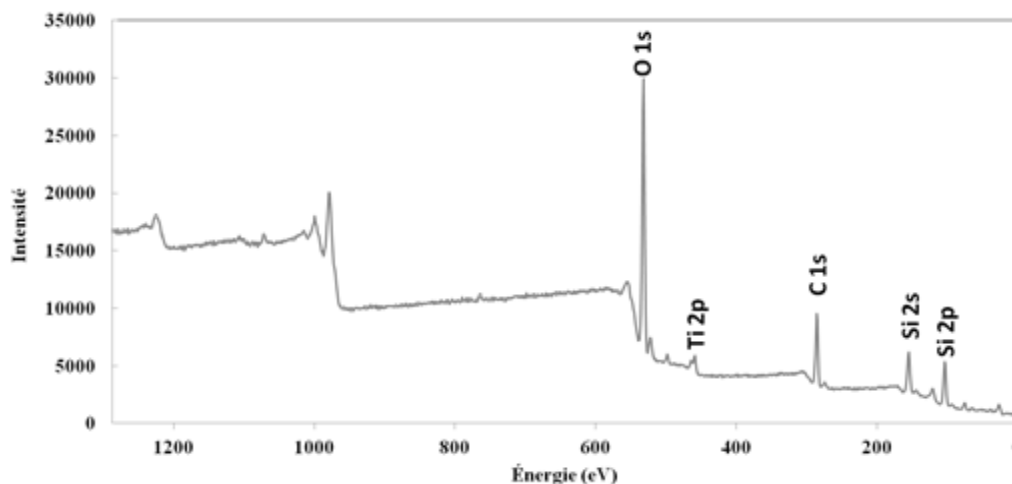


Figure V. 12: Spectre du XPS de la couche de TiO_2 déposée par sol-gel sur le caoutchouc de silicone.

V.3 Évaluation de l'activité photocatalytique des revêtements à base de CS et de TiO_2 modifié pour la dégradation de la rhodamine B

V.3.1 Présentation du test photocatalytique

Dans plusieurs travaux, la rhodamine B (RhB) est employée comme molécule test dans les études photocatalytiques [144, 145]. Sa structure est donnée ci-dessous (Figure V.13):

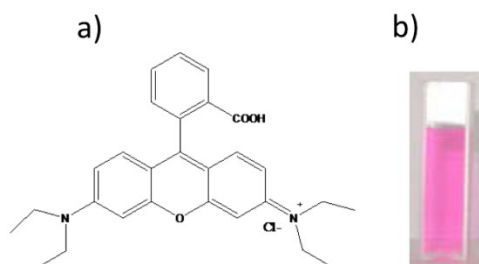


Figure V. 13 : a) Formule topologique de la rhodamine B ; b) Cliché photographique d'une solution aqueuse de rhodamine B à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour évaluer l'activité photocatalytique de nos revêtements à base de caoutchouc de silicone et de TiO_2 vis-à-vis de la dégradation photocatalytique des molécules organiques, des tests ont été effectués en utilisant la rhodamine B comme modèle de polluant (collaboration avec l'Université du Québec à Montréal). La réaction de photocatalyse a été suivie par spectrophotométrie UV – visible à des intervalles de temps réguliers.

La photodégradation peut être déterminée par la diminution de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde $\lambda=558$ nm caractéristique de la RhB et elle est proportionnelle à la concentration de la solution (Loi de Ber-Lambert, Équation V.1). En effet, on trace la courbe $C / C_0 = f(t)$, C étant la concentration de rhodamine B à un instant t et C_0 la même concentration à l'instant t_0 ; ce rapport C / C_0 correspond à A/A_0 à la longueur d'onde $\lambda=558$ nm.

$$A = \varepsilon * l * C$$

Équation V.1

où A est l'absorbance

ε est le coefficient d'absorption moléculaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm)

C est la concentration de la substance dans la solution (mol/L)

Dans cette partie, nous présenterons les résultats des tests photocatalytiques de la dégradation de la rhodamine B (RhB) en fonction de la durée d'irradiation sous rayonnement ultraviolet ou visible.

V.3.2 Activité photocatalytique du revêtement nanocomposite pour dégrader la RhB

Nous avons irradié la solution de RhB avec une lumière UV en présence du revêtement nanocomposite de caoutchouc de silicone contenant 78 % en poids de TiO_2 .

La Figure V.14 montre la variation du rapport C/C_0 qui représente la proportion du RhB non dégradé par le photocatalyseur à un temps t sous irradiation UV (C représente la concentration du RhB à un temps t , et C_0 représente la concentration initiale du RhB).

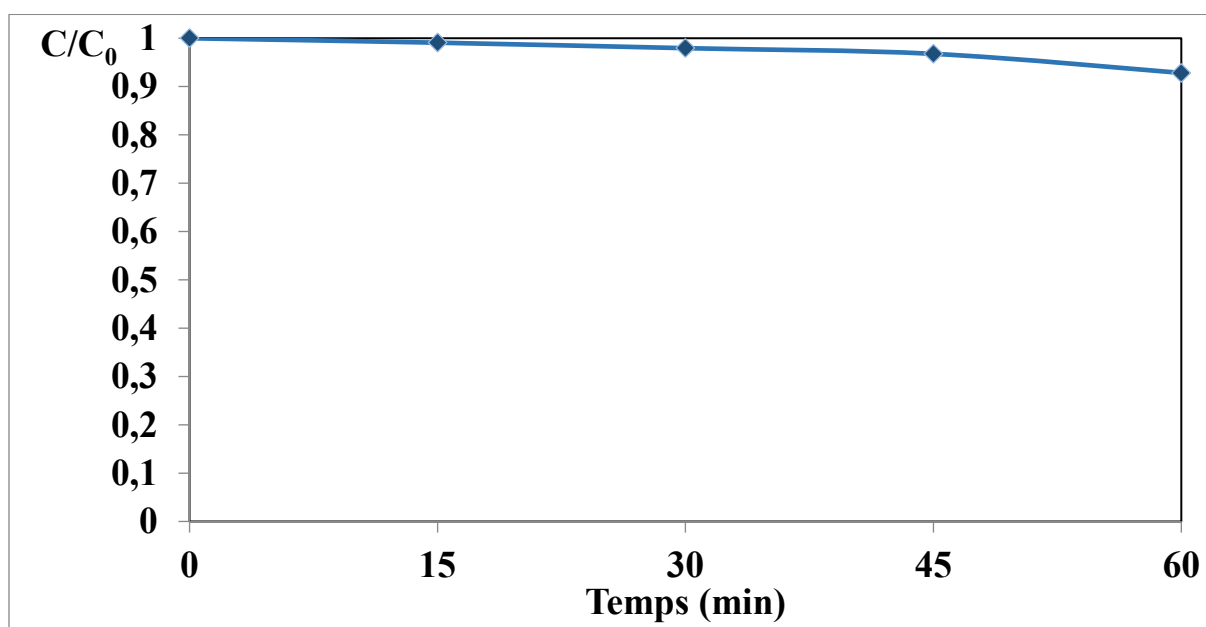


Figure V. 14: Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous irradiation UV en présence du revêtement nanocomposite de caoutchouc de silicone contenant 78% en poids de TiO_2 .

D'après les résultats de la Figure V.14, on constate qu'irradiée en présence du revêtement nanocomposite de caoutchouc de silicone/ TiO_2 , la rhodamine B ne se dégrade pas; l'absence d'activité photocatalytique pour les revêtements mentionnés ci-dessus est due au recouvrement des nanoparticules de TiO_2 par le caoutchouc de silicone, conformément à ce qui avait été observé dans le cas de la dégradation de l'éthylène (Figure V.3).

V.3.3 Activité photocatalytique sous rayonnement UV du dépôt de TiO₂ modifié par trichlorododécylsilane sur le polymère

Dans cette recherche, le trichlorododécylsilane (C₁₂H₂₅Cl₃Si), a été utilisé comme agent de modification. Ce dernier possède un groupe hydrophile (SiCl₃) et un groupe hydrophobe hydrocarboné. Le trichlorododécylsilane fait partie des agents de modification les plus utilisés pour la modification des surfaces superhydrophobes [146]; il a déjà été utilisé par Hsmaeilrad *et al.* [146] pour l'élaboration des revêtements superhydrophobes.

Pour ce test on a déposé le caoutchouc de silicone en premier par pulvérisation; par la suite, on a effectué un dépôt par immersion (3h) de 10% de nanoparticules de TiO₂ avec un millilitre de la solution de trichlorododécylsilane, il est a noté qu'au-delà de ce volume, on perdait la superhydrophobicité.

La morphologie de la structure des revêtements réalisés a été observée par MEB (Figure V.15). Le dépôt de TiO₂ modifié par le trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone et le dépôt de TiO₂ non modifié sur le caoutchouc de silicone ont été analysés. Il a été observé que la morphologie de l'échantillon sans agent de modification (a) est différente de celle de l'échantillon avec l'agent de modification (b). Dans la Figure V.15 (a), on remarque une présence significative d'agglomérats qui peut être due à une mauvaise dispersion des nanoparticules, tandis que pour la Figure V.15 (b), les nanoparticules sont dispersées uniformément, montrant clairement que l'introduction de trichlorododécylsilane conduit à une réduction significative du nombre d'agglomérats en réduisant l'énergie de surface et donc la séparation des agglomérats, ce qui améliore la dispersion des nanoparticules.

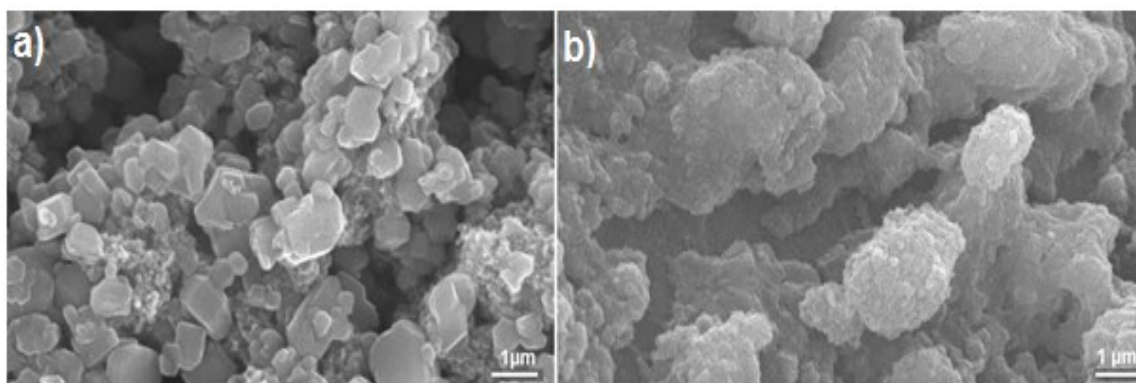


Figure V. 15 : Effet de trichlorododécylsilane sur la dispersion des nanoparticules de TiO_2 .

a) sans l'agent de modification ; b) avec l'agent de modification.

L'angle de contact pour le revêtement obtenu par le dépôt de TiO_2 modifié par le trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone est de $155,1^\circ \pm 4,12^\circ$ et l'hystérésis d'angle de contact est de $4,23^\circ \pm 2,99^\circ$. Dans ce qui suit, la performance photocatalytique de ce revêtement sera étudiée.

La diminution des rapports C/C_0 des solutions de RhB (10^{-5} M) en fonction du temps d'exposition à une irradiation lumineuse UV est montrée sur la Figure V.16.

D'après les résultats, on constate qu'irradiée en présence d'un revêtement de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone, la rhodamine B se dégrade rapidement sous rayonnement UV. Après 75 minutes d'exposition à une lumière UV, 80% de la solution est dégradée.

La dégradation de la rhodamine B est aussi confirmée par le changement de couleur, avant l'irradiation (rose) et après 75 minutes d'irradiation (transparent).

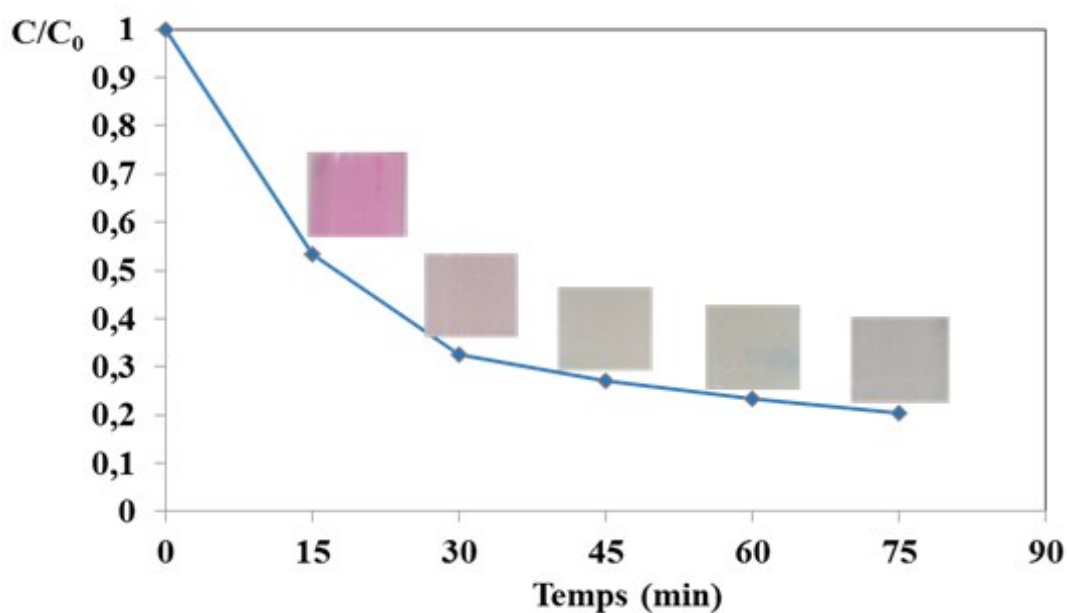


Figure V. 16 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous irradiation UV en présence du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone.

En guise de comparaison, la Figure V.17 reporte les résultats de l'analyse de la composition chimique par EDS de ce revêtement avant et après l'exposition au rayonnement UV. La composition chimique de ces derniers est indiquée dans le tableau V.3. À partir de la Figure V.17, on distingue un pic lié à Ti de 4,5 keV avec une forte intensité. Cela conjugue également la présence de TiO_2 dans les revêtements avant et après la photocatalyse. Nous remarquons d'après le tableau V.3 et dans le cas de l'échantillon initial, que l'élément Ti est estimé à 28,22 % en masse. Néanmoins, pour l'échantillon obtenu après la photocatalyse, il y a un changement dans la composition avec une légère diminution de la fraction du Ti qui représente 25,75 % en masse. Cela est peut-être lié à la dilution du TiO_2 dans la rhodamine au cours de la photocatalyse. En revanche, ce revêtement maintient sa superhydrophobicité après la photocatalyse.

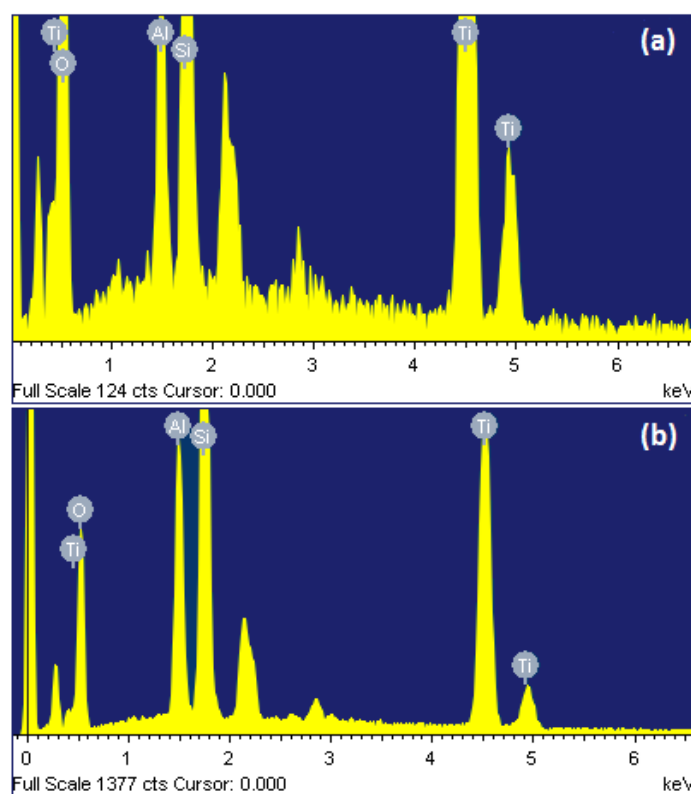


Figure V. 17: Analyse de la composition chimique par EDS du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone.
(a) avant la photocatalyse ; (b) après la photocatalyse.

Tableau V. 3 : Composition élémentaire EDS de revêtements de TiO_2 modifiés par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone avant et après la photocatalyse (en %).

Élément	O K	Al K	Si K	Ti K
Avant la photocatalyse	58,80	3,47	9,50	28,22
Après la photocatalyse	47,23	9,01	18,02	25,75

V.3.4 Activité photocatalytique sous rayonnement visible du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le polymère

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un grand engagement de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse. Toutefois, cette activité se limite à l'utilisation des

rayonnements UV, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [147]. Généralement, la lumière ultraviolette dans les procédés photocatalytiques est générée à partir de l'énergie électrique. D'un point de vue énergétique ces rayonnements ne sont pas rentables, et par souci d'économie, ils doivent être remplacés par une énergie abondante et gratuite, l'énergie solaire (visible), ce qui peut s'avérer un excellent moyen pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Dans cette optique, nous avons étudié l'activité photocatalytique du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone sous rayonnement visible (Figure V.18).

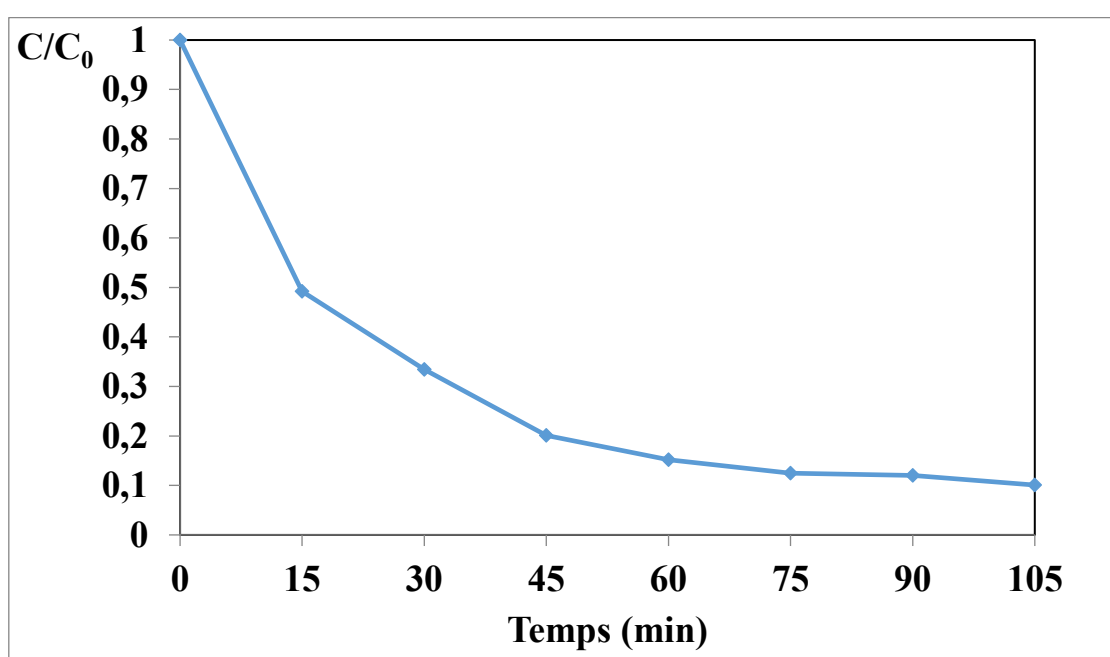


Figure V. 18 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (10^{-5} M) sous rayonnement visible en présence du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone.

Les résultats expérimentaux montrent clairement que notre revêtement présente une très bonne activité photocatalytique sous rayonnement visible. Après 105 minutes d'exposition, plus de 80% de la rhodamine B est dégradée. Il est à noter que ce revêtement est aussi superhydrophobe ($\text{AC}=155,1^\circ \pm 4,12^\circ$ et $\text{HAC}=4,23^\circ \pm 2,99^\circ$).

L'analyse de la composition chimique par EDS de ces revêtements révèle un résultat similaire au résultat obtenu à la Figure V.17.

V.4 Conclusion

Cette étude repose sur la synthèse des revêtements à base de caoutchouc de silicone et de TiO_2 avec différentes méthodes et à leur caractérisation photocatalytique. Après une série de tests, on a pu développer des revêtements superhydrophobes de caoutchouc de silicone/ TiO_2 : ces revêtements présentent des angles de contact supérieurs à 150° et des hystérésis d'angle de contact inférieures à 10° . Toutefois, ces surfaces ne présentent pas d'activité photocatalytique: cela est dû au recouvrement des nanoparticules de TiO_2 par le polymère.

Par la suite, on a expérimenté l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 anatase utilisées pour nos revêtements, et les résultats ont montré que les nanoparticules de TiO_2 présentent une activité photocatalytique maximale (98 %).

Des dépôts de TiO_2 sur le caoutchouc de silicone ont été réalisés par immersion. Les résultats ont montré que ces revêtements présentent une bonne activité photocatalytique pour la décomposition de l'éthylène en phase gazeuse. Le taux de conversion avoisine les 99 %. Toutefois, ces revêtements ne sont pas superhydrophobes.

À l'aide du réacteur sol-gel opérant dans les conditions optimales, nous avons effectué un dépôt de TiO_2 sur le caoutchouc de silicone. Les tests photocatalytiques ont montré que le taux de conversion atteint 18,11%. Mais ces revêtements sont instables. Cette instabilité est due au détachement des nanoparticules de TiO_2 .

L'activité photocatalytique sous rayonnement UV et visible du dépôt de TiO_2 modifié par trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone a été effectuée. Les résultats expérimentaux révèlent un revêtement superhydrophobe stable avec une très bonne activité photocatalytique sous rayonnement UV (le taux de conversion atteint 80 %) et visible (le taux de conversion est supérieur à 80 %).

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

VI.1 Conclusions générales

Ces dernières années, un nombre important d'études a été consacré au développement des revêtements superhydrophobes. Dans ce contexte, de nombreuses méthodes d'élaboration ont été proposées pour atteindre la superhydrophobicité. Cependant, l'ensemble de ces méthodes nécessite usuellement deux étapes distinctes: la première étape consiste à rendre la surface rugueuse; la deuxième, à y déposer des matériaux à faible énergie de surface. Ces méthodes impliquent généralement des installations coûteuses, ce qui peut limiter leurs applications. Très peu de méthodes d'élaboration permettent le développement de revêtements superhydrophobes en une seule étape. Un autre point important à souligner concerne la difficulté de maintenir cette propriété pour une longue durée.

Ainsi, dans le cadre de ce projet de thèse, l'objectif fixé pour remédier à ces limitations concerne essentiellement le développement d'un revêtement superhydrophobe stable et durable présentant des propriétés semi-conductrices et photocatalytiques, en utilisant des procédés d'élaboration efficaces, pratiques et simples. Ces revêtements ont été obtenus en combinant la rugosité et l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 avec la faible énergie de

surface du polymère de base, le caoutchouc de silicone. Ce travail a nécessité la synthèse de plus de trois cents échantillons afin de tester la reproductibilité, la fiabilité des mesures et pour étudier l'effet de certains paramètres pouvant mener à ces revêtements.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les revêtements superhydrophobes multicouches sont beaucoup plus stables que les revêtements monocouches.

La durabilité des revêtements superhydrophobes multicouches a été étudiée: ces revêtements ont pu maintenir leurs propriétés après 38 jours d'immersion dans différentes solutions aqueuses. Aussi, ils ont maintenu leur superhydrophobicité après 212 heures de rayonnement UV et 80 heures de condensation. D'autres mesures de la force d'adhésion de revêtements superhydrophobes multicouches sur une surface d'aluminium ont été effectuées. Les résultats ont montré qu'il n'existe pas de différences significatives par rapport à la peinture métallique commerciale: cela nous a permis de conclure que notre revêtement présente une bonne stabilité mécanique.

Les effets de la taille des particules et de l'ajout de l'agent tensioactif TRITON X sur les propriétés diélectriques, ont été caractérisés en mesurant la permittivité relative des revêtements. Les mesures diélectriques et les images prises par microscope électronique à balayage montrent que l'agent tensioactif TRITON X améliore la dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans le caoutchouc de silicone, ce qui entraîne une augmentation de la permittivité relative. On a pu aussi percevoir que la permittivité des microcomposites a tendance à être beaucoup plus élevée que celle des nanocomposites: cela est probablement dû à une polarisation interfaciale plus importante dans le système des microcomposites.

Afin d'atteindre la propriété photocatalytique, plusieurs essais ont été effectués sur des revêtements à base de caoutchouc de silicone et de TiO_2 élaborés par différentes méthodes.

Les résultats principaux des tests photocatalytiques sont énumérés dans les points suivants :

1. Les revêtements superhydrophobes de caoutchouc de silicone/TiO₂ élaborés par pulvérisation ne présentent pas d'activité photocatalytique. Cela est dû au recouvrement des nanoparticules de TiO₂ par le polymère, ce qui empêche l'adsorption du polluant sur la surface de TiO₂.
2. L'activité photocatalytique sous rayonnement UV des nanoparticules de TiO₂ anatase utilisées pour nos revêtements a été analysée: ces nanoparticules présentent une activité photocatalytique maximale (98 %).
3. Les dépôts de TiO₂ par immersion sur le caoutchouc de silicone ont présenté une bonne activité photocatalytique pour la décomposition de l'éthylène en phase gazeuse. Le taux de conversion avoisine les 99 %. Toutefois, ces revêtements ne sont pas superhydrophobes.
4. L'activité photocatalytique sous rayonnement UV des dépôts de TiO₂ par la méthode sol-gel sur le caoutchouc de silicone a dévoilé un taux de conversion de 18,11%. Ces revêtements sont aussi superhydrophobes; néanmoins, ils ne sont pas stables: cette instabilité est due au détachement des nanoparticules de TiO₂.
5. Le dépôt de TiO₂ modifié par le trichlorododécylsilane sur le caoutchouc de silicone révèle un revêtement superhydrophobe avec une très bonne activité photocatalytique sous rayonnement UV (le taux de conversion atteint 80 %) et visible (le taux de conversion est supérieur à 80 %).

Plus généralement, pour conclure cette étude, on a mis en évidence des méthodes d'élaboration pratiques et efficaces pour l'élaboration des revêtements superhydrophobes exceptionnellement stables. Ces surfaces présentent aussi une activité photocatalytique sous rayonnements UV et visible. Les objectifs qui ont été fixés à la section I.2 du chapitre I de ce projet ont donc été atteints avec succès. De ce fait, la combinaison de tous les résultats obtenus dans ce travail apporte une bonne contribution quant à l'application des surfaces

superhydrophobes et photocatalytiques aux isolateurs externes pour augmenter leur performance électrique dans des conditions de pollution.

VI.2 Recommandations

À partir des résultats obtenus, plusieurs recommandations peuvent être émises, dans le but de contribuer aux futurs travaux de recherche reliés à la présente étude et qui permettront d'approfondir les connaissances dans le domaine d'élaboration de revêtements superhydrophobes, semi-conducteurs et photocatalytiques applicables aux isolateurs.

Il serait très intéressant de poursuivre l'étude pour faire des tests sur des isolateurs traités par des revêtements nano-TiO₂/caoutchouc de silicone et micro-TiO₂/caoutchouc de silicone, et par la suite, mesurer expérimentalement la tension de contournement des isolateurs sous pollution, et comparer avec un isolateur sans revêtement. Pour ce faire, il serait pertinent de concevoir un générateur de pollution afin de produire un mélange de polluants solides (poudre de kaolin par exemple) ou d'agir par dépôt naturel: la procédure pour réaliser cet essai consiste à amener de la poussière sur l'isolateur de façon naturelle par l'air. Une autre méthode consisterait à créer sur l'isolateur une couche assez uniforme de pollution par trempage ou par pulvérisation. La couche de pollution pourrait être humidifiée par un bouillard d'eau pulvérisée.

Il serait particulièrement intéressant de faire des simulations pour optimiser les propriétés diélectriques et par la suite, ajouter expérimentalement des particules conductrices comme les nanotubes de carbone (NTC) aux nanoparticules de TiO₂ pour améliorer la conductivité électrique et la permittivité du caoutchouc de silicone.

Le dépôt de TiO₂ sur le caoutchouc de silicone montre des résultats prometteurs pour l'application en photocatalyse dans le visible. Néanmoins, il serait intéressant de faire une étude approfondie sur l'influence des différents paramètres sur cette activité, notamment le traitement

thermique, la nature et le prétraitement des supports, les polluants et les lampes utilisées. Il serait également important de réaliser le dépôt de TiO_2 sur d'autres polymères.

Pour faire suite à l'ensemble des tests réalisés à l'échelle du laboratoire, il serait pertinent de tester les propriétés glaciophobes des revêtements élaborés, en effectuant des mesures de la force d'adhérence de la glace. Ces mesures peuvent être obtenues à partir d'une centrifugeuse et l'accumulation de la glace peut être réalisée par pulvérisation de gouttelettes d'eau surfondues dans un tunnel réfrigéré.

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] A. Kannampilly, "Blackout hits 300 million in northern India," *PHYS-ORG*, July 30, 2012.
- [2] J. J. Romero, "Blackouts illuminate India's power problems," *IEEE Spectrum*, vol. 49, no. 10, pp. 11-12, 2012.
- [3] P. Lambeth, "Effect of pollution on high-voltage outdoor insulators," *Electrical Engineers, Proceedings of the Institution of*, vol. 118, no. 9, pp. 1107-1130, 1971.
- [4] W. CIGRE, "33-04, The measurement of site pollution severity and its application to insulator dimensioning for ac systems," *Electra*, vol. 64, p. 101, 1979.
- [5] M. Sforzini and K. SCHNEIDER, "A critical comparison of artificial pollution test methods for HV insulators," *Electra*, vol. 4, pp. 117-136, 1979.
- [6] I. E. Commission, *Guide for the Selection of Insulators in Respect of Polluted Conditions*: Bureau Central De La Commission Electrotechnique Internationale, CEI 815, 1986.
- [7] H. S. Nezhad, A. Gholami, and A. Jalilian, "Performance improvement of Insulator string in polluted conditions," *Journal of Electrical Systems*, vol. 4, no. 3, 2008.
- [8] Y. Shi and X. Xiao, "Facile Spray-Coating for Fabrication of Superhydrophobic SiO₂/PVDF Nanocomposite Coating on Paper Surface," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 640-645, 2016.
- [9] Y. Li, X. Men, X. Zhu, B. Ge, F. Chu, and Z. Zhang, "One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparency," *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 5, pp. 2411-2419, 2016.
- [10] H. Zhang, M. Teo, and C. Yang, "Superhydrophobic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite coatings," *Materials Science and Technology*, vol. 31, no. 14, pp. 1745-1748, 2015.
- [11] H.-K. Kim and Y.-S. Cho, "Fabrication of a superhydrophobic surface via spraying with polystyrene and multi-walled carbon nanotubes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 465, pp. 77-86, 2015.
- [12] M. Thieme, F. Streller, F. Simon, R. Frenzel, and A. White, "Superhydrophobic aluminium-based surfaces: Wetting and wear properties of different CVD-generated coating types," *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 1041-1050, 2013.
- [13] Z.-X. Yan, Y.-L. Zhang, W. Wang, X.-Y. Fu, H.-B. Jiang, and Y.-Q. Liu, "Superhydrophobic SERS Substrates Based on Silver-Coated Reduced Graphene Oxide Gratings Prepared by Two-Beam Laser Interference," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 49, pp. 27059-27065, 2015.

- [14] S. A. Mahadik, M. S. Kavale, S. Mukherjee, and A. V. Rao, "Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol–gel method," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 2, pp. 333-339, 2010.
- [15] B. J. Basu, V. Hariprakash, S. Aruna, R. Lakshmi, J. Manasa, and B. Shruthi, "Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol–gel nanocomposite coatings," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 56, no. 3, pp. 278-286, 2010.
- [16] G. Momen, M. Farzaneh, and R. Jafari, "Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, pp. 6489-6493, 2011.
- [17] G. Momen and M. Farzaneh, "Survey of micro/nano filler use to improve silicone rubber for outdoor insulators," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 27, no. 1, pp. 1-13, 2011.
- [18] E. A. Cherney, "Silicone rubber dielectrics modified by inorganic fillers for outdoor high voltage insulation applications," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, no. 6, pp. 1108-1115, 2005.
- [19] R. Azouani, L. Mokrani, M. Benmami, K. Chhor, J. Bocquet, and J. Vignes., "Preparation and chemical deposition of pure and doped TiO₂ sols: application to nanocoatings for reactive gas cleaning," *Chem Eng Trans*, vol. 11, pp. 77-82, 2007.
- [20] R. Azouani, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.-F. Bocquet, and J.-L. Vignes., "Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol–gel reactor with turbulent micromixing: application to nanocoatings and photocatalysis," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, no. 9, pp. 1123-1130, 2010.
- [21] A. Ajmal, I. Majeed, R. Malik, M. Iqbal, M. A., and I. Hussain, "Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 2, pp. 2138-2146, 2016.
- [22] C. Castañeda, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on in situ fluorinated sol–gel TiO₂ under UV irradiation using Na₂SO₃ as reducing agent," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1-10, 2016.
- [23] N. Ganji, A. Allahverdi, F. Naeimpoor, and M. Mahinroosta, "Photocatalytic effect of nano-TiO₂ loaded cement on dye decolorization and Escherichia coli inactivation under UV irradiation," *Research on Chemical Intermediates*, pp. 1-18, 2016.
- [24] T. Fornes, P. Yoon, H. Keskkula, and D. Paul, "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight," *Polymer*, vol. 42, no. 25, pp. 09929-09940, 2001.
- [25] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Sorption of water in nylon 6-clay hybrid," *Journal of applied polymer science*, vol. 49, no. 7, pp. 1259-1264, 1993.

- [26] J.-C. Huang, Z.-k. Zhu, J. Yin, X.-f. Qian, and Y.-Y. Sun, "Poly (etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties," *Polymer*, vol. 42, no. 3, pp. 873-877, 2001.
- [27] L. Liu, Z. Qi, and X. Zhu, "Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 7, pp. 1133-1138, 1999.
- [28] J. W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites," *Applied Clay Science*, vol. 15, no. 1, pp. 31-49, 1999.
- [29] R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen, and J. Lichtenhan, "Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials," *Applied Clay Science*, vol. 15, no. 1, pp. 67-92, 1999.
- [30] C. Neinhuis and W. Barthlott, "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces," *Annals of botany*, vol. 79, no. 6, pp. 667-677, 1997.
- [31] S. Soni, *Handbook of Research on Diverse Applications of Nanotechnology in Biomedicine, Chemistry, and Engineering*: IGI Global, 2014.
- [32] H. Liu, S.-W. Gao, J.-S. Cai, C.-L. He, J.-J. Mao, and T.-X. Zhu, "Recent Progress in Fabrication and Applications of Superhydrophobic Coating on Cellulose-Based Substrates," *Materials*, vol. 9, no. 3, p. 124, 2016.
- [33] R. Evershed, R. Berstan, F. Grew, M. Copley, A. Charmant, and E. Barham, "Water-repellent legs of water striders," *Carbohydr. Res*, vol. 113, pp. 291-299, 1983.
- [34] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 988-994, 1936.
- [35] A. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, pp. 546-551, 1944.
- [36] A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, "Robust omniphobic surfaces," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 47, pp. 18200-18205, 2008.
- [37] B. He, J. Lee, and N. A. Patankar, "Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 248, no. 1, pp. 101-104, 2004.
- [38] T. Hang, A. Hu, H. Ling, M. Li, and D. Mao, "Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 8, pp. 2400-2404, 2010.
- [39] M. Zhou, X. Pang, and K. Gao, "Fabrication of a Superhydrophobic Film with Self-Cleaning Property on Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance Properties," *Magnesium Technology 2016*, pp. 279-283, 2016.

- [40] D. Kumar, X. Wu, Q. Fu, J. W. C. Ho, P. D. Kanhere, and L. Li, "Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications," *Materials & Design*, vol. 86, pp. 855-862, 2015.
- [41] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, "Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 621-633, 2008.
- [42] M. Karlsson, P. Forsberg, and F. Nikolajeff, "From hydrophilic to superhydrophobic: fabrication of micrometer-sized nail-head-shaped pillars in diamond," *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 889-893, 2009.
- [43] E. J. Falde, S. T. Yohe, Y. L. Colson, and M. W. Grinstaff, "Superhydrophobic Materials for Biomedical Applications," *Biomaterials*, vol. 104, pp. 87-103, 2016.
- [44] S. Shin, J. Seo, H. Han, S. Kang, H. Kim, and T. Lee, "Bio-Inspired Extreme Wetting Surfaces for Biomedical Applications," *Materials*, vol. 9, no. 2, p. 116, 2016.
- [45] Y. Xiu, D. W. Hess, and C. Wong, "A novel method to prepare superhydrophobic, self-cleaning and transparent coatings for biomedical applications," *2007 Proceedings 57th Electronic Components and Technology Conference*, pp. 1218-1223, 2007.
- [46] Y. Huang, D. Sarkar, and X.-G. Chen, "A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces," *Materials letters*, vol. 64, no. 24, pp. 2722-2724, 2010.
- [47] Y. Shi, W. Yang, X. Feng, Y. Wang, and G. Yue, "Fabrication of superhydrophobic ZnO nanorods surface with corrosion resistance via combining thermal oxidation and surface modification," *Materials Letters*, vol. 151, pp. 24-27, 2015.
- [48] K. Chang, T. Chuang, W. Ji, C. Chang, Y. Peng, and H. Shih, "UV-curable nanocasting technique to prepare bioinspired superhydrophobic organic-inorganic composite anticorrosion coatings," *Express Polymer Letters*, vol. 9, no. 2, 2015.
- [49] S. Kulinich and M. Farzaneh, "Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 18, pp. 8153-8157, 2009.
- [50] P. Grimmer, S. Ganesan, M. Haupt, J. Barz, C. Oehr, and T. Hirth, "Energy Efficient De-Icing by Superhydrophobic and Icephobic Polyurethane Films Created by Microstructuring and Plasma-Coating," SAE Technical Paper 0148-7191, 2015.
- [51] M. A. Sarshar, C. Swartz, S. Hunter, J. Simpson, and C.-H. Choi, "Effects of contact angle hysteresis on ice adhesion and growth on superhydrophobic surfaces under dynamic flow conditions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, no. 2, pp. 427-435, 2013.
- [52] R. Jafari, R. Menini, and M. Farzaneh, "Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 5, pp. 1540-1543, 2010.

- [53] D. Sarkar, and M. Farzaneh, "Superhydrophobic coatings with reduced ice adhesion," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 23, no. 9, pp. 1215-1237, 2009.
- [54] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, and L. Ma, "Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 8, pp. 2557-2562, 2010.
- [55] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, G. Chabrol, and C. C. Perry, "Dual-Scale Roughness Produces Unusually Water-Repellent Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 21, pp. 1929-1932, 2004.
- [56] X.-T. Zhang, O. Sato, and A. Fujishima, "Water ultrarepellency induced by nanocolumnar ZnO surface," *Langmuir*, vol. 20, no. 14, pp. 6065-6067, 2004.
- [57] S. S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, and A. V. Rao, "Ultrahydrophobic silica films by sol-gel process," *Journal of porous materials*, vol. 17, no. 5, pp. 565-571, 2010.
- [58] A. B. Gurav, S. S. Latthe, C. Kappenstein, S. Mukherjee, A. V. Rao, and R. S. Vhatkar, "Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method," *Journal of Porous Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 361-367, 2011.
- [59] X. Wu, L. Zheng, and D. Wu, "Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route," *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 2665-2667, 2005.
- [60] L. Foroughi Mobarakeh, R. Jafari, and M. Farzaneh, "Superhydrophobic surface elaboration using plasma polymerization of hexamethyldisiloxane (HMDSO)," *Advanced Materials Research*, pp. 783-787, 2012.
- [61] Y.-Y. Ji, S.-S. Kim, O.-P. Kwon, and S.-H. Lee, "Easy fabrication of large-size superhydrophobic surfaces by atmospheric pressure plasma polymerization with non-polar aromatic hydrocarbon in an in-line process," *Applied surface science*, vol. 255, no. 8, pp. 4575-4578, 2009.
- [62] R. Jafari and M. Farzaneh, "A simple method to create superhydrophobic aluminium surfaces," *Materials Science Forum*, pp. 2874-2879, 2012.
- [63] G. Momen and M. Farzaneh, "Simple process to fabricate a superhydrophobic coating," *IET Micro & Nano Letters*, vol. 6, no. 6, pp. 405-407, 2011.
- [64] J. Verdu and L. Audouin, "Vieillissement des élastomères hydrocarbonés: Aspects cinétiques.(Première partie)," *Matériaux et techniques*, vol. 85, no. 3-4, pp. 31-38, 1997.
- [65] E. Richaud and J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères-Mécanismes de dégradation," *Techniques de l'ingénieur, référence AM3151*, vol. 10, 2011.
- [66] G. Momen and M. Farzaneh, "A ZnO-based nanocomposite coating with ultra water repellent properties," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 15, pp. 5723-5728, 2012.

- [67] F. Arianpour, "Water and ice-repellent properties of nanocomposite coatings based on silicone rubber," Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2010.
- [68] S. Farhadi, "Preventing Corrosion and ice accretion on aluminium surfaces applying organic and inorganic thin films," Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2010.
- [69] L. F. Mobarakeh, "Development of Nano-structured Icephobic Surfaces Based on Plasma Polymerization," Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2014.
- [70] A. Safaee, "Nanostructured metal surfaces and their passivation for superhydrophobic and anti-icing applications," Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2008.
- [71] Z. Mokarian, R. Rasuli, and Y. Abedini, "Facile synthesis of stable superhydrophobic nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 369, pp. 567-575, 2016.
- [72] S. A. Mahadik, P. D. Fernando, N. D. Hegade, P. B. Wagh, and S. C. Gupta, "Durability and restoring of superhydrophobic properties in silica-based coatings," *Journal of colloid and interface science*, vol. 405, pp. 262-268, 2013.
- [73] J. Li, R. Wu, Z. Jing, L. Yan, F. Zha, and Z. Lei, "One-step spray-coating process for the fabrication of colorful superhydrophobic coatings with excellent corrosion resistance," *Langmuir*, vol. 31, no. 39, pp. 10702-10707, 2015.
- [74] Y. Qing, C. Yang, Y. Sun, Y. Zheng, X. Wang, and Y. Shang, "Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with corrosion resistance by nanocomposite coating of TiO₂ and polydimethylsiloxane," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 484, pp. 471-477, 2015.
- [75] R. Fournier, *Les Isolants en Électrotechnique*, 1986.
- [76] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>
- [77] L. Lei, W. Xishan, and C. Dengke, "Corona ageing tests of RTV and RTV nanocomposite materials," *Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on*, pp. 804-807, 2004.
- [78] C. Dengke, Y. J. Hui, W. Xishan, and L. Lei, "Research on characterization of RTV silicone rubber/LS (layered silicate) electrical insulation nanocomposites," *Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on*, pp. 796-799, 2004.
- [79] D.-k. Cai, X.-s. Wen, L. Lan, and J. Yu, "Study on RTV silicone rubber/SiO₂ electrical insulating nanocomposites," *Proc IEEE-ICSD*, vol. 7, pp. 800-803, 2004.
- [80] L. Nouara, "synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type Ca_{1-x} A_xTi_{1-y} B_yO₃ (A: Sr, B: Zr)," Thèse de doctorat, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2011.

- [81] J. Mage, "Origine des pertes dans les matériaux," *Revue générale de l'électricité*, no. 7, pp. 24-31, 1991.
- [82] S. Singha and M. J. Thomas, "Dielectric properties of epoxy nanocomposites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, no. 1, pp. 12-23, 2008.
- [83] G. Momen and M. Farzaneh, "Study of ice accumulation on nanocomposite semiconducting coatings," *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2010 Annual Report Conference on*, pp. 1-4, 2010.
- [84] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in solid state chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 33-177, 2004.
- [85] B. Yu, Z. Hu, M. Liu, H. Yang, Q. Kong, and Y. Liu, "Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health," *International journal of refrigeration*, vol. 32, no. 1, pp. 3-20, 2009.
- [86] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6503-6570, 2010.
- [87] X. Fu, W. Zeltner, and M. Anderson, "Applications in photocatalytic purification of air," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 103, pp. 445-461, 1997.
- [88] K. Siefert and G. Griffin, "Growth kinetics of CVD TiO₂: influence of carrier gas," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 4, pp. 1206-1208, 1990.
- [89] Z. Jiang, L. Lv, W. Zhang, Q. Du, B. Pan, and L. Yang, "Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups," *Water research*, vol. 45, no. 6, pp. 2191-2198, 2011.
- [90] H. Kim, H.-J. Hong, Y.-J. Lee, H.-J. Shin, and J.-W. Yang, "Degradation of trichloroethylene by zero-valent iron immobilized in cationic exchange membrane," *Desalination*, vol. 223, no. 1, pp. 212-220, 2008.
- [91] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, and O. Yamaguchi, "Sol-gel-derived TiO₂/poly (dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 3, pp. 507-513, 2003.
- [92] X. Xu, Q. Wang, H. C. Choi, and Y. H. Kim, "Encapsulation of iron nanoparticles with PVP nanofibrous membranes to maintain their catalytic activity," *Journal of membrane Science*, vol. 348, no. 1, pp. 231-237, 2010.
- [93] S. Naskar, S. A. Pillay, and M. Chanda, "Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 113, no. 3, pp. 257-264, 1998.

- [94] G. L.-M. Léonard, S. Remy, and B. Heinrichs, "Doping TiO₂ films with carbon nanotubes to simultaneously optimise antistatic, photocatalytic and superhydrophilic properties," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1-13, 2016.
- [95] J. Wang, F. Qu, and X. Wu, "Synthesis of ultra-thin ZnO nanosheets: photocatalytic and superhydrophilic properties," *Science of Advanced Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 1052-1059, 2013.
- [96] N. Smirnova, T. Fesenko, M. Zhukovsky, J. Goworek, and A. Eremenko, "Photodegradation of Stearic Acid Adsorbed on Superhydrophilic TiO₂ Surface: In Situ FT-IR and LDI Study," *Nanoscale research letters*, vol. 10, no. 1, p. 1, 2015.
- [97] S. Wang, K. Meng, L. Zhao, Q. Jiang, and J. Lian, "Superhydrophilic Cu-doped TiO₂ thin film for solar-driven photocatalysis," *Ceramics International*, vol. 40, no. 4, pp. 5107-5110, 2014.
- [98] S. Ameen, M. S. Akhtar, Y. S. Kim, and H. S. Shin, "Nanocomposites of poly (1-naphthylamine)/SiO₂ and poly (1-naphthylamine)/TiO₂: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, no. 1, pp. 136-142, 2011.
- [99] S.-P. Yew, H.-Y. Tang, and K. Sudesh, "Photocatalytic activity and biodegradation of polyhydroxybutyrate films containing titanium dioxide," *Polymer degradation and stability*, vol. 91, no. 8, pp. 1800-1807, 2006.
- [100] K. Tennakone and I. Kottegoda, "Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 93, no. 1, pp. 79-81, 1996.
- [101] X. Li, D. Wang, G. Cheng, Q. Luo, J. An, and Y. Wang, "Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, no. 3, pp. 267-273, 2008.
- [102] H. Zhang, Y. Liu, Y. Wu, and K. Ruan, "Superhydrophilic and Highly Transparent TiO₂ Films Prepared by Dip Coating for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 15, no. 3, pp. 2531-2536, 2015.
- [103] M. Kazemi and M. Mohammadizadeh, "Superhydrophilicity and photocatalytic activity of sol-gel deposited nanosized titania thin films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 19, pp. 6432-6437, 2011.
- [104] K.-D. Kim, H. O. Seo, C. W. Sim, M.-G. Jeong, Y. D. Kim, and D. C. Lim, "Preparation of highly stable superhydrophobic TiO₂ surfaces with completely suppressed photocatalytic activity," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 4, pp. 596-600, 2013.
- [105] D. Colangiuli, A. Calia, and N. Bianco, "Novel multifunctional coatings with photocatalytic and hydrophobic properties for the preservation of the stone building heritage," *Construction and Building Materials*, vol. 93, pp. 189-196, 2015.

- [106] Z.-Y. Deng, W. Wang, L.-H. Mao, C.-F. Wang, and S. Chen, "Versatile superhydrophobic and photocatalytic films generated from $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{@PDMS}$ and their applications on fabrics," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 12, pp. 4178-4184, 2014.
- [107] J. H. Lee, E. J. Park, D. H. Kim, M.-G. Jeong, and Y. D. Kim, "Superhydrophobic surfaces with photocatalytic activity under UV and visible light irradiation," *Catalysis Today*, vol. 260, pp. 32-38, 2016.
- [108] F. M. Clark, *Insulating materials for design and engineering practice*, 1962.
- [109] "<http://nhatnamltd.com.vn/?p=1165>."
- [110] "www.bransonultrasonics.com."
- [111] M. Rivallin, "Evolution de sols nanométriques d'oxyde de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide: Mesures granulométriques in-situ et modélisation," Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines (Paris), 2003.
- [112] R. Azouani, "Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible," Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2010.
- [113] S. Benayoun and J.-J. Hantzpergue, "Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces: une synthèse bibliographique," *Matériaux & Techniques*, vol. 92, no. 10-11-12, pp. 23-32, 2004.
- [114] "<http://www.manusabrasive.com/development/images/PosiTest%20Adhesion%20Tester%20-%20Digital.pdf>."
- [115] "http://www.vivilon.com/pdf_articles/Spray%20Gun%20Technique.pdf."
- [116] S. Noormohammed, "Nanostructured thin films for icephobic applications," Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2009.
- [117] A. Boccaccini, P. Karapappas, J. Marijuan, and C. Kaya, " TiO_2 coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition," *Journal of materials science*, vol. 39, no. 3, pp. 851-859, 2004.
- [118] A. Boccaccini, U. Schindler, and H.-G. Krüger, "Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition," *Materials Letters*, vol. 51, no. 3, pp. 225-230, 2001.
- [119] S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe, and K. Okada, "Preparation of a crack-free rough titania coating on stainless steel mesh by electrophoretic deposition," *Materials research bulletin*, vol. 40, no. 8, pp. 1335-1344, 2005.

- [120] R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, and B. Delmon, "Influence of the amount of titania on the texture and structure of titania supported on silica," *Journal of Catalysis*, vol. 161, no. 2, pp. 524-529, 1996.
- [121] W. J. Tseng and S.-R. Wang, "Dispersion and rheology of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol–isopropanol solvents," *Journal of Electroceramics*, vol. 18, no. 3-4, pp. 197-204, 2007.
- [122] M. Amin, M. Akbar, and S. Amin, "Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation (an overview)," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 16, pp. 10-26, 2007.
- [123] S. M. Testing, "<http://atlas-mts.com/services/natural-weatheringtesting/natural-weathering-testing-sites/north-america/>."
- [124] J. Zimmermann, F. A. Reifler, G. Fortunato, L. C. Gerhardt, and S. Seeger, "A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 22, pp. 3662-3669, 2008.
- [125] L. Feng, Z. Yang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, and Y. Ma, "Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 35, pp. 4217-4220, 2003.
- [126] Z. Guo, F. Zhou, J. Hao, and W. Liu, "Stable biomimetic super-hydrophobic engineering materials," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 45, pp. 15670-15671, 2005.
- [127] S. Wang, L. Feng, and L. Jiang, "One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 767-770, 2006.
- [128] E. Gallino, "Etude et développement de dépôts d'allylamine assistés par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010.
- [129] G. Fourche, "An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals," *Polymer Engineering & Science*, vol. 35, no. 12, pp. 957-967, 1995.
- [130] S. Rätzke and J. Kindersberger, "Erosion behaviour of nano filled silicone elastomers," *XIVth International Symposium on High Voltage Engineering*, 2005.
- [131] L. H. Meyer, S. H. Cabral, E. Araújo, G. Cardoso, and N. Liesenfeld, "Use of nano-silica in silicone rubber for ceramic insulators coatings in coastal areas," *Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, pp. 474-477, 2006.
- [132] M. Roy, J. K. Nelson, L. Schadler, C. Zou, and J. C. Fothergill, "The influence of physical and chemical linkage on the properties of nanocomposites," *CEIDP'05. 2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 183-186, 2005.

- [133] H. J. Zhou, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and K. Friedrich, "Effects of reactive compatibilization on the performance of nano-silica filled polypropylene composites," *Journal of materials science*, vol. 41, no. 17, pp. 5767-5770, 2006.
- [134] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*: John Wiley & Sons, 2012.
- [135] I. Ramirez, E. A. Cherney, S. Jayaram, and M. Gauthier, "Nanofilled silicone dielectrics prepared with surfactant for outdoor insulation applications," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, no. 1, pp. 228-235, 2008.
- [136] I. Ramirez Vazquez, "A Study of Nanofilled Silicone Dielectrics for Outdoor Insulation," Thèse de doctorat, Université de Waterloo, 2009.
- [137] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, and S. R. Marde, "Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 7, pp. 1001-1005, 2007.
- [138] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Visible-light-driven NF-codoped TiO₂ photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 10, pp. 2588-2595, 2005.
- [139] R. Gonzalez, R. Zallen, and H. Berger, "Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂ s," *Physical Review B*, vol. 55, no. 11, p. 7014, 1997.
- [140] H. Kominami, S.-y. Murakami, J.-i. Kato, Y. Kera, and B. Ohtani, "Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 40, pp. 10501-10507, 2002.
- [141] C. D. Wagner and G. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*: Perkin-Elmer, 1979.
- [142] M. Uddin and C. Sun, "Effect of nanoparticle dispersion on mechanical behavior of polymer nanocomposites," *Proceedings of the 50th Materials Conference, American Institute of Aeronautics and Astronautics*, pp. 4-7, 2009.
- [143] Y. Huang, X. Zheng, Y. Zhongyi, T. Feng, F. Beibei, and H. Keshan, "Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 15, no. 6, pp. 802-807, 2007.
- [144] T. N. Reddy, J. Manna, and R. K. Rana, "Polyamine-mediated interfacial assembly of rGO-ZnO nanostructures: a bio-inspired approach and enhanced photocatalytic properties," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 35, pp. 19684-19690, 2015.
- [145] M. Asiltürk, F. Sayılkan, S. Erdemoğlu, M. Akarsu, H. Sayılkan, and M. Erdemoğlu, "Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B," *Journal of hazardous materials*, vol. 129, no. 1, pp. 164-170, 2006.

- [146] A. Esmaeilirad, M. V. Rukosuyev, M. B. Jun, and F. C. van Veggel, "A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable super-hydrophobic aluminum alloy surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 285, pp. 227-234, 2016.
- [147] L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of luminescent semiconductor materials*: CRC Press, 2011.

ANNEXES

ANNEXE 1

Etapas d'élaboration des revêtements par pulvérisation

L'élaboration des revêtements superhydrophobes par pulvérisation nécessite l'exécution de plusieurs étapes :

Avant d'effectuer le mélange de caoutchouc de silicone + nanoparticules de TiO_2 , les nanoparticules ont été placées à 100°C sous vide pendant une durée minimale de 3h afin d'évacuer l'humidité présente.

1^{ère} étape : Nettoyage des surfaces en verre

Les substrats de verre ont été nettoyés par l'acétone et ensuite par l'eau distillée puis séchés à l'azote gazeux.

2^{ème} étape : Dispersion des nanoparticules

La dispersion des nanoparticules constitue l'étape la plus importante et la plus délicate puisque c'est elle qui dicte les propriétés finales du revêtement. La surface spécifique élevée des nanoparticules (forte réactivité) rend très difficile leur dispersion dans les formulations aqueuses. De ce fait, les nanoparticules de TiO_2 ont été mélangées avec 100 ml d'isopropanol qui a servi de solvant. Par la suite, la solution (isopropanol + TiO_2) a été placée dans un bain ultrasonique pendant 50 minutes, puis sous agitation mécanique à 600 RPM pour une durée de 20 min afin de permettre une bonne dispersion des nanoparticules et l'homogénéisation de la solution. Un volume de 8 ml de caoutchouc de silicone a été alors ajouté à la solution précédemment décrite. Cette dernière a été placée de nouveau dans le bain ultrasonique pendant 45 minutes, puis sous agitation mécanique à 600 RPM pour une durée de 20 min.

Il est à noter que, pour chacune des expériences réalisées, le volume d'isopropanol et de caoutchouc de silicone est resté fixe: Isopropanol= 100ml et caoutchouc de silicone = 8ml.

3^{ème} étape : pulvérisation

Une fois préparé, le précurseur a été pulvérisé à l'aide de l'azote gazeux sur le substrat de verre en utilisant un pistolet. Le substrat a été par la suite séché dans un four maintenu à 60°C pendant 24 heures pour que le solvant s'évapore et que la couche de (CS+TiO₂) se fige.

Remarque :

Pour le dépôt multicouche, on refait la même procédure trois fois.

ANNEXE 2

Méthode d'élaboration en utilisant un tensioactif

Initialement, les nanoparticules de TiO_2 ont été placées à 100°C sous vide pendant 3h afin d'évacuer l'humidité présente.

Par la suite, une quantité spécifique de particules de TiO_2 (fraction massique) ont été mélangés avec 100 ml d'isopropanol (un volume spécifique de Triton X-100 peut être ajouté à cette solution). Ensuite, la solution préparée a été placée dans un bain ultrasonique pendant 20 minutes, puis agité mécaniquement à 700 RPM pendant une période de 2 heures. Environ 20 ml de caoutchouc de silicone a été ajoutés à la solution précédemment décrite. Cette solution a été placée dans le bain ultrasonique pendant 60 minutes, puis agité mécaniquement à 600 RPM pendant une période de 24 heures.

Une fois préparé, la solution a été versée dans un moule de 6,5 cm de diamètre. Le moule a été placé par la suite dans un four maintenu à 70°C pendant 48 heures pour que le solvant s'évapore.